

**Cyclopentadienylphosphazen-*Constrained-*  
Geometry-Komplexe der 4. Gruppe und ausgewählter  
Hauptgruppenelemente**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Michael Elfferding**

aus

Offenbach/Main

Marburg/Lahn 2011

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von November 2007 bis zum März 2011 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in der Arbeitsgruppe und unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Als Dissertation am \_\_\_\_\_ angenommen.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Martin Bröring

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2011

*Für meine Eltern*

*„Wenn jemand sucht, dann geschieht es leicht, daß sein Auge nur noch das Ding sieht, das er sucht, daß er nichts zu finden, nichts in sich einzulassen vermag, weil er nur an das Gesuchte denkt, weil er ein Ziel hat, weil er vom Ziel besessen ist. Finden aber heißt: frei sein, offen stehen, kein Ziel haben.“*

(Hermann Hesse, Siddhartha)



## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer gilt mein besonderer Dank für die überaus interessante Themenstellung und fürsorgliche Betreuung meiner Doktorarbeit. Seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft, seine Ermutigungen und das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie die Gewährleistung wissenschaftlicher Freiräume waren das Fundament auf welchem diese Dissertation aufbaute. Bei Herrn Prof. Dr. Martin Bröring möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Prof. Dr. Gerhard Hilt und Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich dafür, dass sie sich als Prüfer zur Verfügung gestellt haben.

Ein großer Dank gebührt allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sundermeyer, für die fantastische Atmosphäre inner- und außerhalb des Labors und die hervorragende Teamarbeit. Besonderer Dank gilt Noa Hangaly, Nina Hillesheim und Fabian Schröder deren sorgfältige Durchsicht dieses Manuskriptes und zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen einen wesentlichen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Bei meinem ehemaligen Labornachbarn Oliver Thomas möchte ich mich für seine stete Hilfsbereitschaft und sein humorvolles Wesen bedanken, die mich oft den Alltagsstress vergessen ließen. Ein besonderer Dank gilt auch meinen Vertiefungsstudenten Crispin Lichtenberg, Andreas Haedler, Alexandra Beermann, Maik Grätz, Lars Reichel, Karsten Kuckhoff, Catarina Nardi Tironi und „meinem“ Bachelor-Absolventen Lars Finger sowie „meiner“ Auszubildenden Jennifer Kamm, mit denen ich die Freude am „Experimentieren“ teilen durfte und die durch ihr hohes Engagement wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben. Alexander Petrov möchte ich für seine wertvollen praktischen Ratschläge und die wissenschaftliche Unterstützung im Anfangsstadium dieser Arbeit danken. Thomas Linder möchte ich dafür danken, dass er mich, trotz meiner anfänglichen Skepsis, an die Kristallstrukturanalyse herangeführt hat. Wolf Schorn, Crispin Lichtenberg und Benjamin Oelkers danke ich explizit für den fachlichen Erfahrungsaustausch und einige Anregungen, die diese Arbeit inhaltlich bereichert haben. Jan Döring und Marcus Harrer danke ich für die Hilfestellungen bei Software- und Hardwareproblemen. Ein großer Dank gebührt Irene Barth für die Versorgung mit allen möglichen Utensilien, ohne die das Arbeiten im Labor nicht möglich gewesen wäre. Bei Andreas Jacob möchte ich mich für viele nette Gespräche sowie das Korrekturlesen meiner Publikationen bedanken. Timm Bergholz danke ich für einige spannende Zweikämpfe an der Tischtennis-Platte und auf dem Tennisplatz. Paul Kübler, Julius Kögel, Marion Stricker, Elisabeth Seikel, Axel Braam, Daniel Gaess und Nuri Abacilar seien auch namentlich erwähnt für viele schöne gemeinsame Augenblicke und die vielen fachlichen sowie freizeitlichen Diskussionen.

Allen Serviceabteilungen im Fachbereich Chemie danke ich für die erstklassige Arbeit und den tollen Service. Hervorheben möchte ich die NMR-Abteilung, die immer bemüht war, meinen zum Teil „extravaganten“ Wünschen nachzukommen. Ein besonderer Dank gilt der Abteilung für Kristallstrukturanalyse für die arbeitsintensiven Strukturuntersuchungen und die Hilfestellungen beim Lösen der Kristallstrukturen.

Besonderer Dank gebührt Andreas Roeder, der mein gesamtes Studium ein verlässlicher und kompetenter Weggefährte war und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Ein sehr herzlicher Dank gilt Swetlana Heinrich ohne deren steten Rückhalt vom Beginn des Studiums an bis zum Abschluss der Promotion diese Arbeit nicht in dieser Form möglich gewesen wäre. Abschließend möchte ich mich in besonderem Maße bei meinen Eltern, Wolfgang und Anna Elfferding, für die in jeder Hinsicht gewährte Unterstützung bedanken.

## Veröffentlichungen

### Publikationen:

- C. Lichtenberg, **M. Elfferding**, L. Finger, J. Sundermeyer, Investigation of Novel and Reinvestigation of Known Cyclopentadienylphosphanes: News on [1,5] Sigmatropic Rearrangements, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 17, 2000-2006.
- N.S. Hillesheim, **M. Elfferding**, T. Linder, J. Sundermeyer, Neuartige Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene-Komplexe der Seltenerdmetalle Yttrium und Lutetium, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1776-1782.
- C. Lichtenberg, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, Unexpected Oxidative Dimerisations of a Cyclopentadienyl-phosphane - Formation of Unprecedented, Structurally Remarkable Phosphacyclic Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 20, 3117-3124.
- A.R. Petrov, K.A. Rufanov, N.K. Hangaly, **M. Elfferding**, K. Harms, J. Sundermeyer, Air-stable Helical Bis(cyclopentadienylphosphazene) Complexes of Divalent Ytterbium, *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 197-199.
- A.R. Petrov, **M. Elfferding**, J. Möbus, K.A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, Discovery and Synthetic Value of a Novel, Highly Crowded Cyclopentadienyl-phosphane  $\text{Ph}_2\text{P-Cp}^{\text{TM}}\text{H}$  and its Ferrocenyl-bisphosphane  $\text{dppf}^{\text{TM}}$ , *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 26, 4157-4165.
- B. Neuwald, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, Neutral Chromium(III) Lewis Acid-Base Adducts – A New Class of Complexes, *Organometallics* **2011**, submitted.
- B. Neuwald, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, Chromium(III) Cyclopentadienyl-phosphazene Constrained Geometry Complexes - New Catalysts for Olefin Polymerization, *Organometallics* **2011**, submitted.
- N.K. Hangaly, A.R. Petrov, K.A. Rufanov, K. Harms, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, Cyclopentadienylphosphazene (CpPN) Complexes of Rare Earth Metals: Synthesis, Structural Characterization and Hydroamination Catalysis, *Organometallics* **2011**, submitted.
- N.K. Hangaly, A.R. Petrov, **M. Elfferding**, K. Harms, J. Sundermeyer, Tetrahydro-pentalenyl-phosphazene Constrained Geometry Complexes of Rare Earth Metal Alkyls, *Inorg. Chem.* **2011**, submitted.
- C. Lichtenberg, N.S. Hillesheim, **M. Elfferding**, B. Oelkers, J. Sundermeyer, Lithium Complexes of Novel Phosphonium Diylides: a Methylene and a Cyclopentadienyl Moiety as Ylidic Coordination Sites, *Organometallics* **2011**, submitted.
- **M. Elfferding**, A.R. Petrov, K.A. Rufanov, F. Schröder, J. Sundermeyer, *P*-NH<sub>2</sub>-Cyclopentadienylidene-phosphorane Species: Synthesis, Structure and Reaction Mechanism Studies, *Dalton Trans.* **2011**, in preparation.

- C. Brinkmann, A. Jacob, **M. Elfferding**, T. Linder, J. Sundermeyer, Neue Bis-(8-hydroxy-chinolin)-Komplexe des Cobalts und Mangans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *in preparation*.
- N.S. Hillesheim, **M. Elfferding**, K. Harms, J. Sundermeyer, The First Cyclopentadienyliden Phosphorane Halfsandwich Complexes of Rare Earth Metal Halides, *Organometallics* **2011**, *in preparation*.
- A. Jacob, F. Gärtner, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, Cobalt Complexes with Tridentate Ligands as Catalysts for Oxidative Carbonylation of Aniline to Methyl *N*-Phenylcarbamate, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *in preparation*.
- **M. Elfferding**, A. R. Petrov, T. Linder, J. Sundermeyer, Structural Diversity of Cyclopentadienyl-phosphazene Zirconium Complexes, *Organometallics* **2011**, *in preparation*.

#### Patent:

- J. Sundermeyer, K. Rufanov, A. Petrov, **M. Elfferding**, M. Winkenstette, „Cyclopentadienylphosphazene Complexes (CpPN Complexes) of Metals of the Third and Fourth Group and of the Lanthanoids, Internationales Patent, WO/2009/068000 (DE 10 2007 057 854 A1), **2009**.

#### Posterbeiträge:

- N.K. Hangaly, A.R. Petrov, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, “Cyclopentadienyl-phosphazene Complexes of Rare Earth Metals”, XXI. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 04.12.2008-06.12.2008.
- N.K. Hangaly, A.R. Petrov, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, “Cyclopentadienyl-phosphazene Complexes of Rare Earth Metals”, 7<sup>th</sup> International Conference on f-Elements, Terrae Rarae, Universität Köln, Köln, 23.08.2009-27.08.2009.
- N.S. Hillesheim, **M. Elfferding**, T. Linder, J. Sundermeyer, “New Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene and Cyclopentadienyliden-phosphorane Complexes of Rare Earth Metals“, 7<sup>th</sup> International Conference on f-Elements, Terrae Rarae, Universität Köln, Köln, 23.08.2009-27.08.2009.
- N.S. Hillesheim, **M. Elfferding**, T. Linder, J. Sundermeyer, “New Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene Complexes of Rare Earth Metals“, The 6<sup>th</sup> International Conference on Rare Earth Development and Application, Beijing, China, 02.08.-06.08.2010.
- N.K. Hangaly, A.R. Petrov, S. Helmstetter, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, “CpPN Constrained Geometry Complexes of Rare Earth Metals: Reactivity Towards Various Substrates“, The 6<sup>th</sup> International Conference on Rare Earth Development and Application, Beijing, China, 02.08.-06.08.2010.

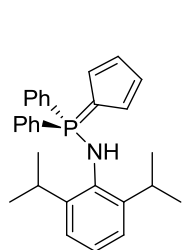
- N.S. Hillesheim, **M. Elfferding**, T. Linder, J. Sundermeyer, “New Cyclopentadienyl-*N*-silylphosphazene Complexes of Rare Earth Metals“, XXIII. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae, Bayreuth 2010.06.10-08.10.2010.
- N.K. Hangaly, A.R. Petrov, S. Helmstetter, **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, “CpPN Constrained Geometry Complexes of Rare-Earth Metals: Reactivity Towards Various Substrates“, XXIII. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae, Bayreuth 2010.

#### **Vorträge:**

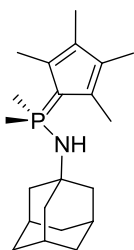
- **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, “Cyclopentadienylphosphazen-Constrained-Geometry-Komplexe des Zirkoniums“, 4. Deutsches Koordinationschemikertreffen, Gießen, 20.02.2008.
  - **M. Elfferding**, J. Sundermeyer, “Cyclopentadienylphosphazen-Constrained-Geometry-Komplexe des Zirkoniums“, Anorganisch-chemisches Kolloquium, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg, 21.06.2008.
-

# Verzeichnis der Verbindungen

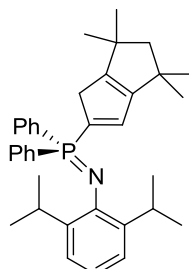
## Amino- und Iminophosphoran-Liganden



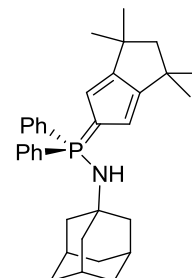
**L1-H<sup>a</sup>**



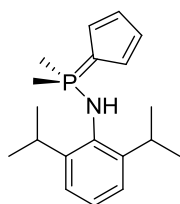
**L2-H<sup>a</sup>**



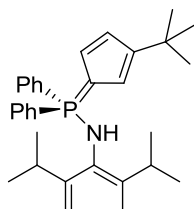
**L3-H<sup>a</sup>**



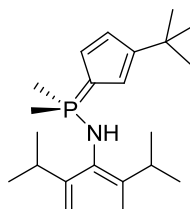
**L3'-H<sup>a</sup>**



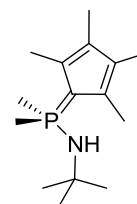
**L4-H<sup>a</sup>**



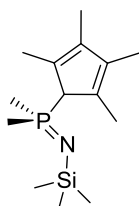
**L5-H<sup>b</sup>**



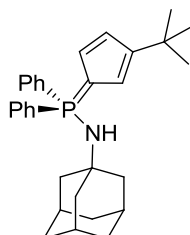
**L6-H<sup>b</sup>**



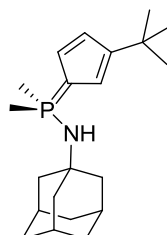
**L7-H**



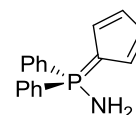
**L8-H<sup>a</sup>**



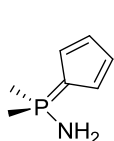
**L9-H<sup>b</sup>**



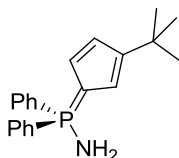
**L10-H**



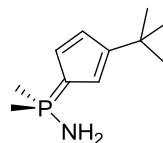
**Lig1-H<sub>2</sub><sup>a</sup>**



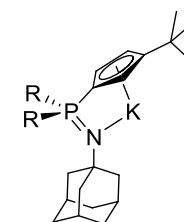
**Lig2-H<sub>2</sub>**



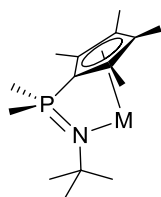
**Lig3-H<sub>2</sub>**



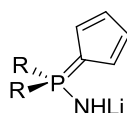
**Lig4-H<sub>2</sub><sup>b</sup>**



**KL5; R = Ph**  
**KL6; R = Me**



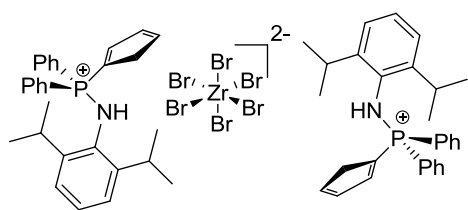
**ML7; M = K, Li**



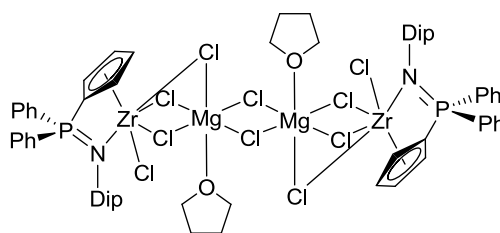
**Lig1-HLi; R = Ph**  
**Lig2-HLi; R = Me**

<sup>a</sup> erstmalige Darstellung: A. Petrov, *Dissertation*, Marburg, **2009**; <sup>b</sup> erstmalige Darstellung: L. Finger, *Bachelorarbeit*, Marburg, **2009**.

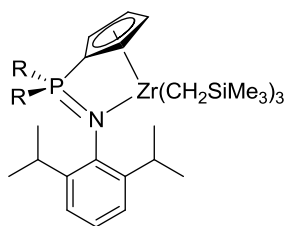
## CpPN-Komplexe des Zirkoniums



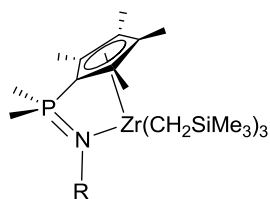
$(\text{L1-H}_2)_2[\text{ZrBr}_6]$



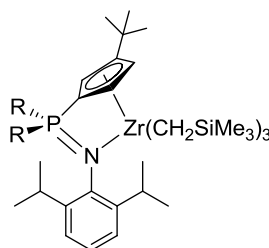
$[\text{L1ZrCl}_3\{\text{MgCl}_2(\text{thf})\}]_2^{\text{d}}$



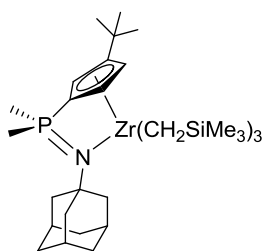
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ; R = Ph<sup>d</sup>  
 $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ; R = Me<sup>c</sup>



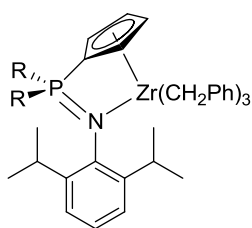
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ; R = Ad<sup>d</sup>  
 $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ; R = *t*Bu



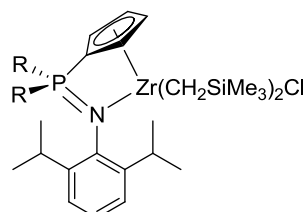
$[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ; R = Ph<sup>b</sup>  
 $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ; R = Me<sup>b</sup>



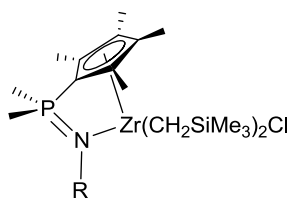
$[\text{L10Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$



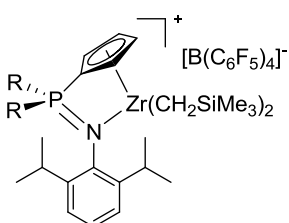
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ; R = Ph  
 $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ; R = Me



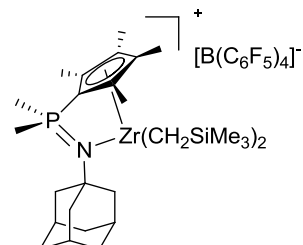
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ; R = Ph  
 $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ; R = Me



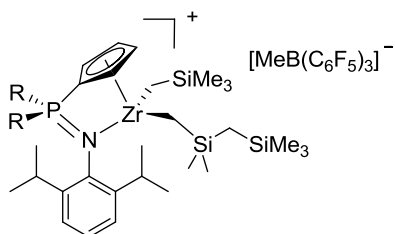
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ; R = Ad  
 $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ; R = *t*Bu



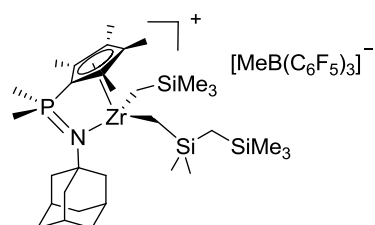
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BARF}]$ ; R = Ph  
 $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BARF}]$ ; R = Me



$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BARF}]$



$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$   
 $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ; R = Ph  
 $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$   
 $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ; R = Me

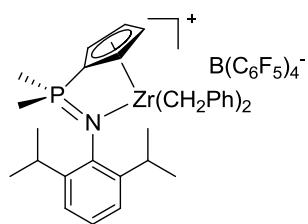


$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$   
 $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$

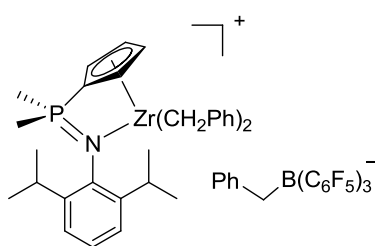
<sup>b</sup> erstmalige Darstellung: L. Finger, *Bachelorarbeit*, Marburg, 2009; <sup>c</sup> erstmalige Darstellung: M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, 2007;

<sup>d</sup> erstmalige Darstellung: M. Winkentette, *Diplomarbeit*, Marburg, 2006.

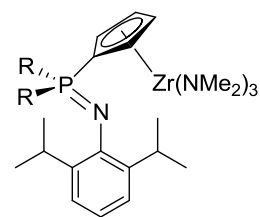
## CpPN-Komplexe des Zirkoniums



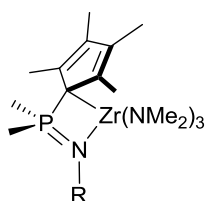
$[L4Zr(CH_2Ph)_2][BARF]$



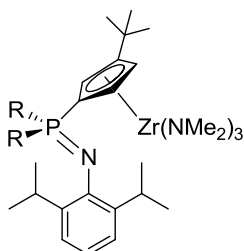
$[L4Zr(CH_2SiMe_3)_2][PhCH_2B(C_6F_5)_3]$



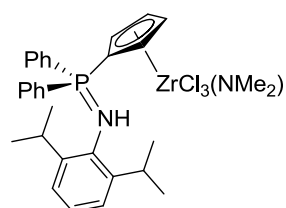
$[L1Zr(NMe_2)_3]$ ; R = Ph<sup>c</sup>  
 $[L4Zr(NMe_2)_3]$ ; R = Me<sup>c</sup>



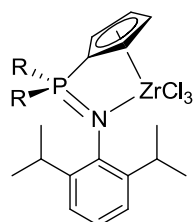
$[L2Zr(NMe_2)_3]$ ; R = Ad<sup>c</sup>  
 $[L7Zr(NMe_2)_3]$ ; R = tBu



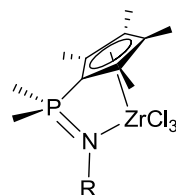
$[L5Zr(NMe_2)_3]$ ; R = Ph  
 $[L6Zr(NMe_2)_3]$ ; R = Me



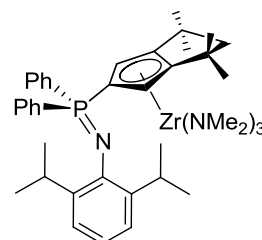
$[(L1-H)ZrCl_3(NMe_2)]$



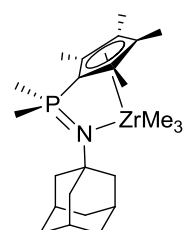
$[L1ZrCl_3]$ ; R = Ph  
 $[L4ZrCl_3]$ ; R = Me



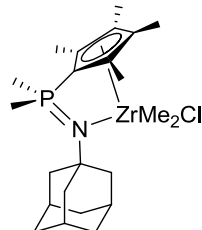
$[L2ZrCl_3]$ ; R = Ad  
 $[L7ZrCl_3]$ ; R = tBu



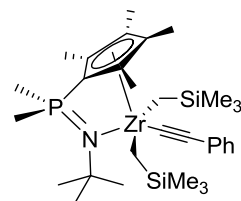
$[L3Zr(NMe_2)_3]$



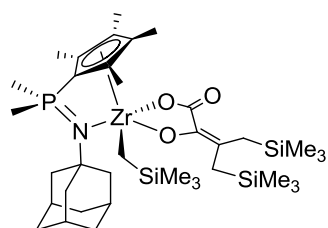
$[L2ZrMe_3]$



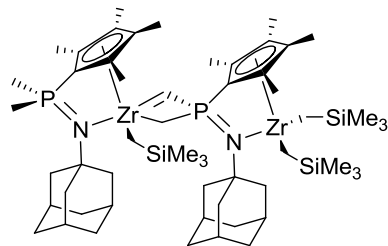
$[L2ZrMe_2Cl]$



$[L7Zr(CH_2SiMe_3)_2(CCPh)_3]$



$[L2Zr(CH_2SiMe_3)\{OOCOC(CH_2SiMe_3)_2\}]$

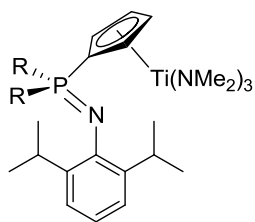


$[L2Zr(CH_2SiMe_3)(\mu-Me)(\mu-CH_2)P(C_5Me_4)(NAd)Zr(CH_2SiMe_3)_2]$

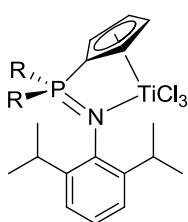
<sup>b</sup> erstmalige Darstellung: L. Finger, *Bachelorarbeit*, Marburg, 2009; <sup>c</sup> erstmalige Darstellung: M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, 2007.



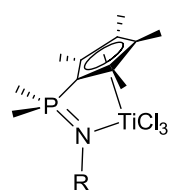
## CpPN-Komplexe des Titans



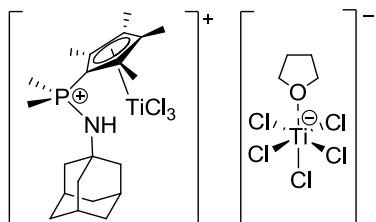
[L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]; R = Ph  
[L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]; R = Me



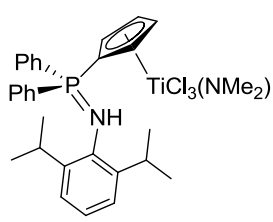
[L1TiCl<sub>3</sub>]; R = Ph  
[L4TiCl<sub>3</sub>]; R = Me



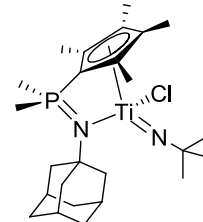
[L2TiCl<sub>3</sub>]; R = Ad  
[L7TiCl<sub>3</sub>]; R = *t*Bu



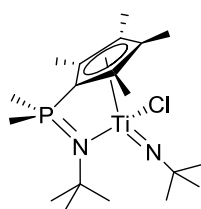
[(L2-H)TiCl<sub>3</sub>][TiCl<sub>5</sub>(thf)]



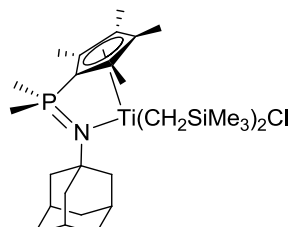
[(L1-H)TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>)]



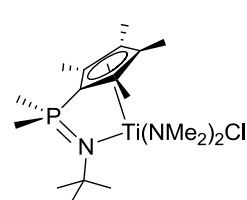
[L2Ti(N*t*Bu)Cl]



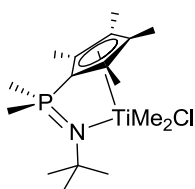
[L7Ti(N*t*Bu)Cl]



[L2Ti(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]

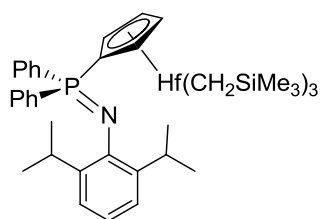


[L7TiCl(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

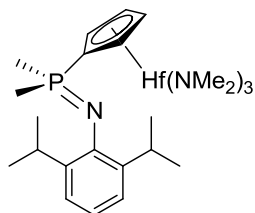


[L7TiMe<sub>2</sub>Cl]

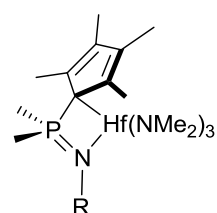
## CpPN-Komplexe des Hafniums



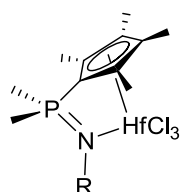
[L1Hf(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]



[L4Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

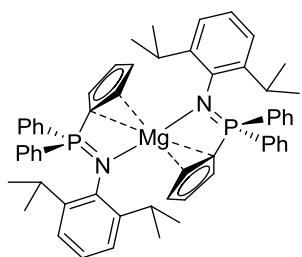


[L2Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], R = Ad  
[L7Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], R = *t*Bu

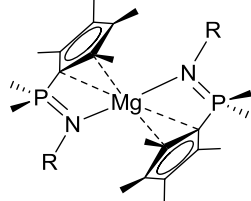


[L2HfCl<sub>3</sub>], R = Ad  
[L7HfCl<sub>3</sub>], R = *t*Bu

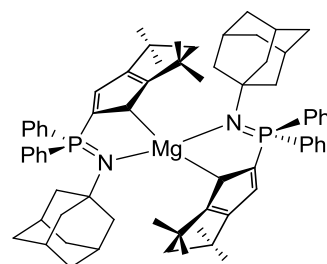
## CpPN-Komplexe des Magnesiums



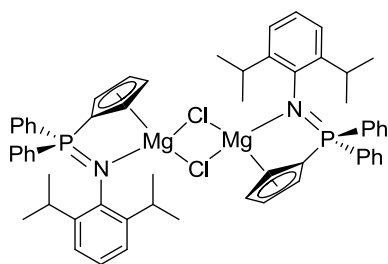
$[(L1)_2Mg]^c$



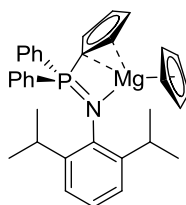
$[(L2)_2Mg]$ ; R = Ad  
 $[(L7)_2Mg]$ ; R = *t*Bu



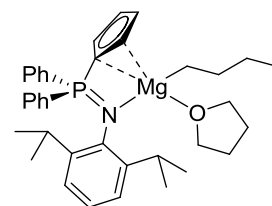
$[(L3')_2Mg]$



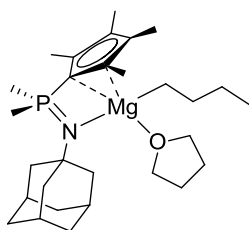
$[L1MgCl]_2$



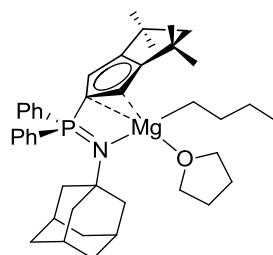
$[L1Mg(C_5H_5)]$



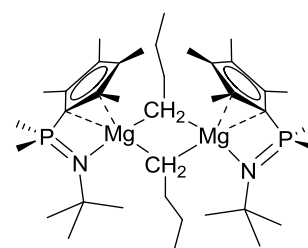
$[L1MgBu(thf)]$



$[L2MgBu(thf)]$

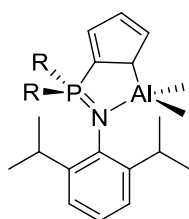


$[L3'MgBu(thf)]$

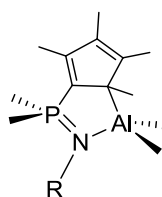


$[L7MgBu]_2$

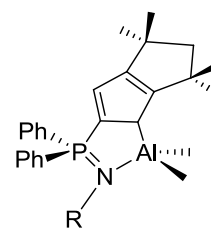
## CpPN-Komplexe des Aluminiums



$[L1AlMe_2]$ ; R = Ph<sup>c</sup>  
 $[L4AlMe_2]$ ; R = Me



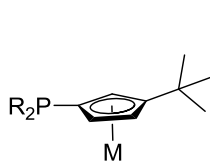
$[L2AlMe_2]$ ; R = Ad<sup>c</sup>  
 $[L7AlMe_2]$ ; R = *t*Bu



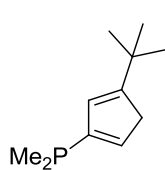
$[L3AlMe_2]$ ; R = Dip  
 $[L3'AlMe_2]$ ; R = Ad

<sup>c</sup> erstmalige Darstellung: M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, 2007.

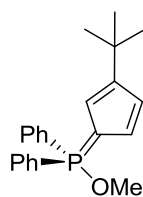
## Cp-Phosphine und Derivate



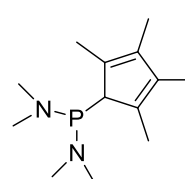
M = K, <sup>b</sup> Li; R = Me, Ph



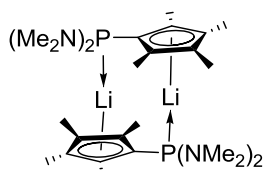
C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBuPMe<sub>2</sub><sup>b</sup>



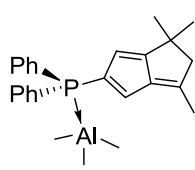
Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>OMe<sup>b</sup>



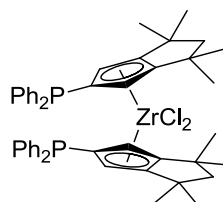
C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>HP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



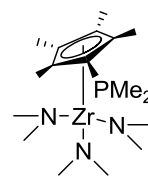
Li[C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



[(Fliv''PPh<sub>2</sub>)AlMe<sub>3</sub>]

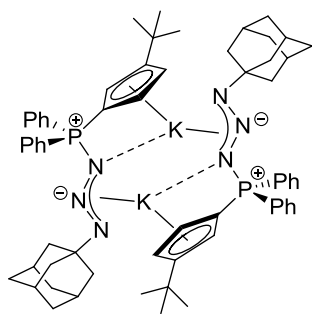


[(Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]<sup>a</sup>

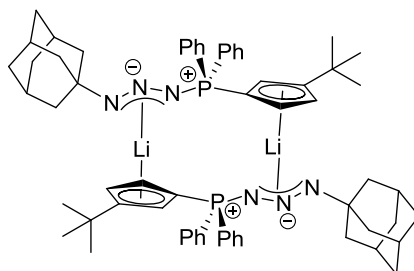


[(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

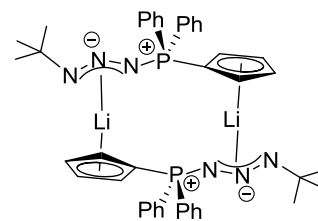
## Cp-Phosphazide



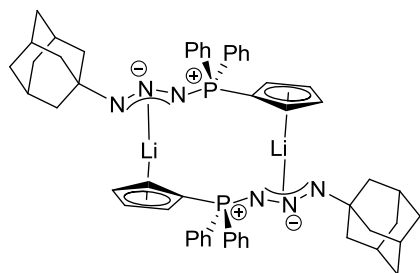
[K(Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad)]<sub>2</sub>



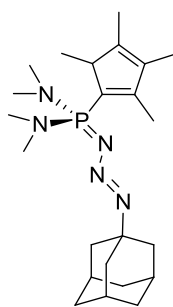
[Li(Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad)]<sub>2</sub>



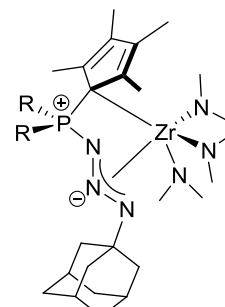
[Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>tBu)]<sub>2</sub>



[Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad)]<sub>2</sub>



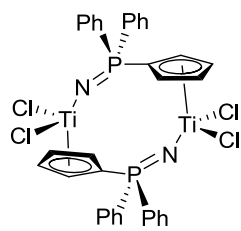
C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>HP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad



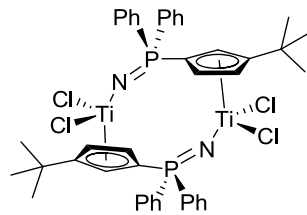
[(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]; R = NMe<sub>2</sub>  
[(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]; R = Me

<sup>a</sup> erstmalige Darstellung: A. Petrov, *Dissertation*, Marburg, **2009**; <sup>b</sup> erstmalige Darstellung: L. Finger, *Bachelorarbeit*, Marburg, **2009**.

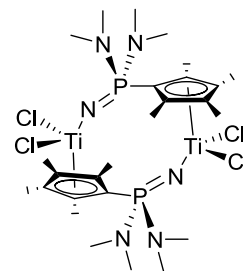
## Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Titans



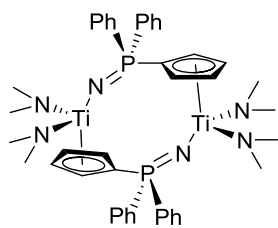
[**Lig1**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



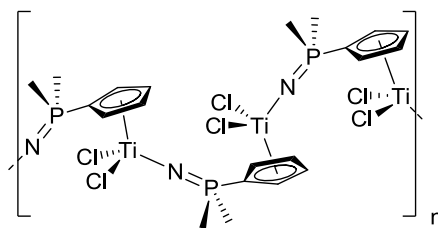
[**Lig3**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



[**Lig5**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



[**Lig1**Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>



[**Lig2**TiCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

## Verzeichnis der Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
ACN	Acetonitril
Ad	1-Adamantyl-
aliph	aliphatisch
Aminophosphan	<i>P</i> -Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
Ar	Aryl
BAr <sup>F</sup>	<i>Tetrakis</i> (pentafluorophenyl)borat
BAr <sup>F</sup> „	[B {3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
BCF	<i>Tris</i> (pentafluorophenyl)boran
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Bz	Benzyl
C <sub>quart</sub>	quartäres Kohlenstoffatom
CGC	<i>constrained geometry catalyst</i>
CGCs	<i>constrained geometry catalysts</i>
Cp	Cyclopentadienylderivat C <sub>5</sub> R <sub>5</sub> , R = R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> R <sup>5</sup>
Cp <sup><i>t</i>Bu</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <i>t</i> Bu-
Cp <sup>TM</sup>	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,3,3-tetramethyl-pentalen-5-yl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
Cp <sub>(zentroid)</sub>	Zentrum des Cyclopentadienyl-Systems
CpH	Cyclopentadien
CpPN	Cyclopentadienylphosphazen-
CpSiN	Cyclopentadienylsilylamido-
CVD	<i>chemical vapour deposition</i>
Cy	Cyclohexyl

Dcab	Dicarbollid-
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
Dip	2,6-Diisopropylphenyl-
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylanilin
DMAP	4-Dimethylamino-pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
dmba	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamino-Ligand
DME	Dimethoxyethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
eq	Äquivalente
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
EXAFS	<i>extended X-ray adsorption fine structure</i>
Fa.	Firma
Fc	Ferrocenyl-
FD	Felddesorption
Flu	Fluorenyl-
Flv	Fulven
Flv,,PPh <sub>2</sub>	Diphenyl(3-(propan-2-yliden-1,4-dienyl)-phosphin
Flv,,,PPh <sub>2</sub>	Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)-phosphan
Flv'PPh <sub>2</sub>	Diphenyl(3-(propan-2-yliden-1,4-dienyl)-phosphin
Flv'PPh <sub>2</sub>	(1,2-Dihydro-1,1,3-trimethylpentalen-5-yl)-diphenylphosphin
FV	Feinvakuum
HDPE	<i>high density polyethylene</i>

HMDS	Hexamethyldisilazid
HV	Hochvakuum
ICI	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
Ind	Indenyl-
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LDPE	<i>low density polyethylene</i>
LM	Lösungsmittel
Ln	Lanthanoide
LLDPE	<i>linear low density polyethylene</i>
M	Molekülion
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
Mes	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -
Mes <sup>*</sup>	2,4,6- <i>t</i> Bu <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -
MMA	Methylmethacrylat
MO	Molekülorbital
MW	<i>molecular weight</i>
NBO	<i>natural bond orbital analysis</i>
olef	olefinisch
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl-
Ph <sup>F</sup>	Pentafluorophenyl-
$pK_s$	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PP	Polypropylen

ppm	<i>parts per million</i>
Py	Pyridin
PS	Polystyrol
RT	Raumtemperatur
salen	<i>N,N'</i> -Bis[(salicyliden)-ethylendiamin]
SE	Seltenerdmetall
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Tolyl-
VE	Valenzelektronen
vgl.	vergleiche
VT	<i>variable temperature</i>
z. T.	zum Teil

### Erläuterungen

Lösungsmittel, die an ein Metallzentrum koordinieren, werden mit Kleinbuchstaben beschrieben (z. B. thf, py, hmde, tht, dme). Für Komplexverbindungen, in denen definitionsgemäß ein Zentralatom von mehr Liganden umgeben ist, als es der Oxidationsstufe des Zentralatoms entspricht, werden gemäß IUPAC-Regeln eckige Klammern verwendet (z. B. [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>], vgl. TiCl<sub>4</sub>).



# Inhaltsverzeichnis

---

<u>Allgemeine Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
<b><u>Kapitel 1: CpPN-Ligandensysteme</u></b>	5
1. Konzept	6
2. Iminophosphorane – Struktur, Eigenschaften, Darstellung	7
3. Eigenschaften und Synthese von CpPN-Liganden	9
4. [1,5]-sigmatrope Umlagerungen in Cp-Phosphenen	12
5. Neue sterisch anspruchsvolle CpPN-Liganden	20
6. Reaktionen von Cp-Phosphenen mit <i>tert</i> -Butylazid	36
7. Versuch der selektiven Me <sub>3</sub> Si-Abspaltung aus <b>L8-H</b>	51
8. Lithium- und Kalium-CpPN-Komplexe	54
9. Zusammenfassung	59
10. Literatur	60
<b><u>Kapitel 2: CpPN-Komplexe des Zirkoniums</u></b>	67
1. Einleitung	70
2. Aufgabenstellung	79
3. Salzmetathetische Umsetzungen	79
4. CpPN-Komplexe über Alkaneliminierung	83
5. Kationische CpPN-Alkyle	115
6. CpPN-Komplexe über Amineliminierung	136
7. Darstellung von Trichlorido-CpPN-Komplexen	144
8. Moleküldynamik in Lösung	150
9. Sterisch besonders anspruchsvolle CpPN-Zirkonium-Komplexe	161
10. Derivatisierungsreaktionen und Reaktivitätsstudien	168
11. Zusammenfassung	197

12.	Literatur	201
-----	-----------	-----

<b><u>Kapitel 3: CpPN-Komplexe des Titans</u></b>	213
---	-----

1.	Einleitung	214
2.	Darstellung von <i>CGCs</i> des Titans	217
3.	Aufgabenstellung	217
4.	Salzmetathesereaktionen	218
5.	Metallierungsreaktionen	222
6.	Derivatisierungsreaktionen	233
7.	Zusammenfassung	243
8.	Literatur	245

<b><u>Kapitel 4: CpPN-Komplexe des Hafniums</u></b>	249
---	-----

1.	Einleitung	250
2.	Hafnium vs. Zirkonium – subtile Unterschiede	251
3.	<i>CGCs</i> des Hafniums	252
4.	Aufgabenstellung	255
5.	CpPN-Komplexe des Hafniums	256
6.	Zusammenfassung	271
7.	Literatur	272

<b><u>Kapitel 5: CpPN-Komplexe des Aluminiums</u></b>	275
---	-----

1.	Einleitung	276
2.	Konzept	280
3.	CpPN-Aluminium-Komplexe	281
4.	Zusammenfassung	304
5.	Literatur	306

## **Kapitel 6: CpPN-Komplexe des Magnesiums** 309

1.	Cyclopentadienylverbindungen des Magnesiums	310
2.	Aufgabenstellung	311
3.	Allgemeine Syntheserouten	312
4.	CpPN-Magnesium-Komplexe	313
5.	Zusammenfassung	333
6.	Literatur	334

## **Kapitel 7: Cp-Phosphoraniminato-Komplexe** 337

1.	Einleitung	338
2.	Konzept	343
3.	Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Titans	344
4.	Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Zirkoniums	356
5.	Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Aluminiums	357
6.	Zusammenfassung	359
7.	Literatur	361

## **Kapitel 8: Phosphoniumverbrückte Cp-Heteroallyle** 363

1.	Einleitung	364
2.	Die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion	368
3.	Cp-Heteroallyl-Komplexe des Zirkoniums	395
4.	Zusammenfassung	399
5.	Literatur	399

## **Kapitel 9: Polymerisationskatalyse** 403

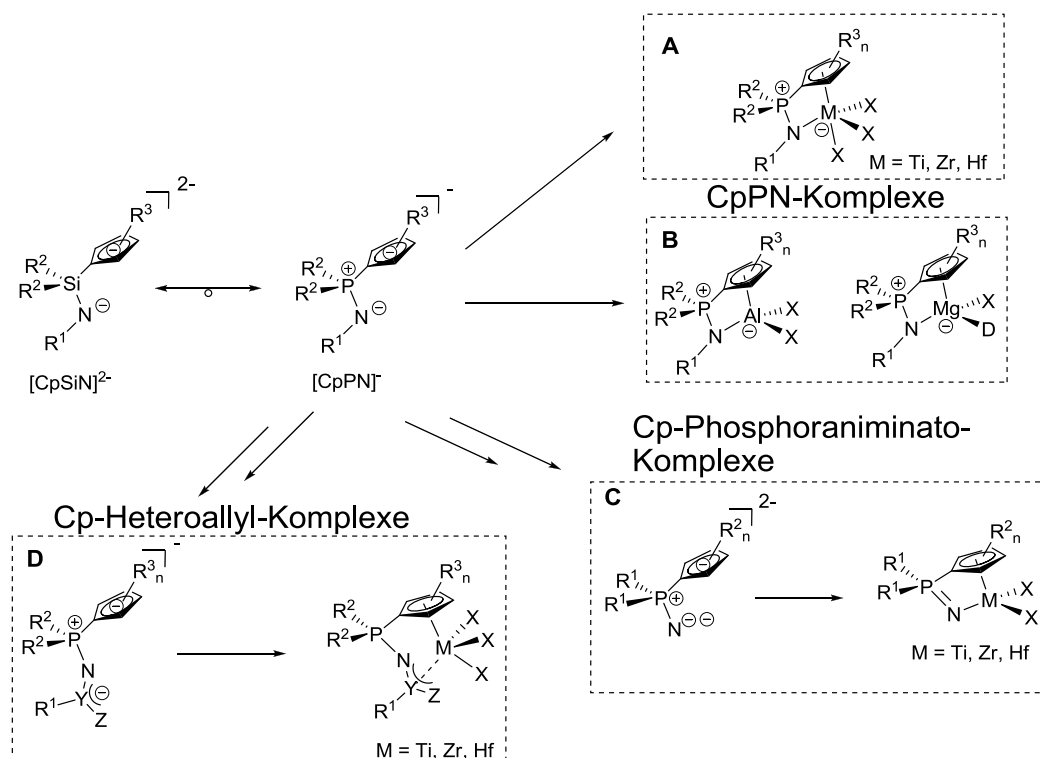
1.	Einleitung	404
2.	Ergebnisse der MMA-Polymerisation	414

3.	Ergebnisse der Olefinpolymerisation	420
4.	Zusammenfassung	442
5.	Literatur	443
<b><u>Kapitel 10: Olefin-Hydroaminierung</u></b>		<b>451</b>
1.	Grundlagen der Hydroaminierung	452
2.	CpPN-Komplexe der 4. Gruppe in der intramolekularen Hydroaminierung	461
3.	CpPN-Komplexe der Magnesiums in der intramolekularen Hydroaminierung	473
4.	Zusammenfassung	478
5.	Literatur	479
<u>Zusammenfassung</u>		483
<u>Experimenteller Teil</u>		495
<u>Kristallographischer Anhang</u>		643

- ein ausführliches Inhaltsverzeichnis findet sich jeweils auf der ersten  
bzw. den ersten Seiten jedes Kapitels -



wobei durch die Länge und Flexibilität der betreffenden Brückenfunktion praktisch keine Chelat-Spannung mehr vorhanden ist.<sup>[12]</sup> CGCs lassen sich strukturell von der Klasse der *ansa*-Metallocene ableiten, zeigen aber gegenüber diesen in der Polymerisationskatalyse einige vorteilhafte Eigenschaften, wie z. B. höhere Einbauraten von  $\alpha$ -Olefinen (z. B. 1-Octen) und cyclischen Olefinen (z. B. 1-Norbornen) bei der Copolymerisation mit Ethen sowie deutlich höhere Polymermolmassen.<sup>[13]</sup> Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass das Metallzentrum bei den CGCs deutlich weniger koordinativ und elektronisch gesättigt ist. Durch den Austausch einer Cp-Einheit gegen einen Amido-Liganden und dem gegenüber Metallocen-Derivaten um etwa 25-30° geringeren Bisswinkel ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{centroid})}\text{-M-N})$  vs.  $\angle(\text{Cp}_{(\text{centroid})}\text{-M-Cp}_{(\text{centroid})})$ ) wird der sterische Anspruch um das Metallzentrum vermindert. Zusätzlich wird die formale Elektronenzahl am Metallzentrum aufgrund der geringeren  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Amido-Liganden um zwei reduziert.<sup>[14]</sup> Dadurch ist das aktive Zentrum deutlich LEWIS-acider, was sich in einer höheren Aktivität und einer geringeren Tendenz zu Kettentransfer-Reaktionen äußert. Zeitgleich mit der Etablierung der *ansa*-Cyclopentadienylsilylamido-Komplexe in der Polymerisationskatalyse begannen verschiedene Arbeitsgruppen damit, strukturelle Modifikationen am ursprünglichen CpSiN-System vorzunehmen, um neue *Constrained-Geometry*-Katalysatoren zu entwerfen, die über vergleichbare bzw. verbesserte katalytische Eigenschaften verfügen sollten. Ligandmodifikationen spielten bei der Entwicklung neuer und effizienterer CGCs bisher eine Schlüsselrolle.<sup>[15]</sup> Diesem Konzept folgend wurde von SUNDERMEYER und Mitarbeitern eine neue Klasse von CGCs entwickelt, die auf dem zum CpSiN-Liganden isoelektronischen CpPN-Liganden basiert (Schema 1).<sup>[16]</sup>



**Schema 1:** Isolobalanalogie zwischen CpSiN- und CpPN-Liganden; Zielverbindungen der vorliegenden Arbeit: **A:** CpPN-Komplexe der 4. Gruppe; **B:** CpPN-Komplexe ausgewählter Hauptgruppenelemente (Aluminium und Magnesium); **C:** Cp-Phosphoraniminato-Komplexe der 4. Gruppe und **D:** Cp-Heteroallyl-Komplexe der 4. Gruppe; X = anionischer Ligand, D = neutraler Ligand, Y, Z = Heteroatome, wobei Z auch ein monosubstituiertes Heteroatom darstellen kann.

Zentrale Zielsetzung dieser Arbeit war die Evaluierung von Syntheserouten zur Darstellung von CpPN-Komplexen von Metallen der 4. Gruppe (**A**). Diese sollten auf ihre katalytischen Eigenschaften in Bezug auf die Olefin-Polymerisation und Olefin-Hydroaminierung untersucht werden.

Da Aluminium- und Magnesium-Komplexe mit CGC-Ligandmotiv nahezu unerforschte Substanzklassen darstellen, wurde die Synthese von CpPN-Aluminium- und Magnesium-Komplexen **B** anvisiert. Hauptgruppenmetall-Alkyl-Komplexe des Aluminiums und des Magnesiums stehen momentan im "Scheinwerferlicht" der Metallorganischen Chemie, da diese gut verfügbaren, kostengünstigen und relativ untoxischen Verbindungen bemerkenswerte Aktivitäten in einigen technisch relevanten Katalysen wie z. B. der Ethenpolymerisation (für Al)<sup>[17]</sup> oder der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen (für Mg)<sup>[18]</sup> gezeigt haben.

Neben Modifikationen der CpPN-Liganden im Bereich der Cp-Einheit und der Substituenten am Stickstoff- und Phosphoratom, sollten mit den Cp-Phosphoraniminato-Komplexen **C** und den phosphoniumverbrückten Cp-Heteroallyl-Komplexen **D** auch neue Komplexklassen eruiert werden. Einige Vertreter von Cp-Heteroallyl-Komplexen<sup>[19]</sup> und Cp-Phosphoraniminato-Komplexen,<sup>[20]</sup> in denen die beiden Donorfunktionen jeweils nicht miteinander verknüpft sind, zeigen eine bemerkenswerte katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation.

## Literatur

- [1] PlasticsEurope, *The Compelling Facts about Plastic 2007*, **2008**, 8-10.
- [2] PlasticsEurope Deutschland (Eds.), *Plastic Business Data and Charts*, Frankfurt, **2005**.
- [3] (a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Beil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426; (b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 13, 545-553; (c) K. Ziegler, H. Beil, E. Holzkamp, H. Martin, DE 973636, **1953**; (d) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mozzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708-1710.
- [4] L. Wu, J.-M. Zhou, D.T. Lynch, S.E. Wanke, *Appl. Catal. A* **2005**, 293, 180-191.
- [5] (a) W. Kaminsky, H.J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1974**, 443, 443-456; (b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396-402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 390-396; (c) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413-1418.
- [6] (a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1143-1170; (b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283.
- [7] (a) P.J. Shapiro, E. Bunel, W. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867-869; (b) W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74-84.
- [8] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [9] Einige Bsp. für eingereichte Patentschriften der Firmen EXXON und DOW zwischen 1991-1994: (a) J.A.M. Canich (EXXON), *Eur. Pat. Appl.* 0420436A1, **1991**; (b) R.B. Pannell, J.A.M. Canich, G.G. Hlatkey (EXXON), *PCT Int. Appl.* WO 94/00500, **1994**; (c) J.A.M. Canich (EXXON), *U.S. Patent* 5096 867, **1992**; (d) P. Brant, J.A.M. Canich (EXXON), *PCT Int. Appl.* WO 93/12151, **1993**; (e) P. Brant, J.A.M. Canich, N.A. Merrill (EXXON), *PCT Int. Appl.* WO 93/21242, **1993**; (f) R.E. LaPointe, R.K. Rosen, P.N. Nickias (DOW), *Eur. Pat. Appl.* 0495375A2, **1992**; (g) R.E. LaPointe, J.C. Stevens, P.N. Nickias, M.H. McAdon (DOW), *Eur. Pat. Appl.* 0520732A1, **1992**.
- [10] (a) K.B. Sinclair, *Plast. Eng* **1994**, 19; (b) K.B. Sinclair, R.B. Wilson, *Chem. Ind.* **1994**, 857.
- [11] P.N. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 416815A2, **1991**.
- [12] H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2691-2720.
- [13] J.C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 11-20.
- [14] W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74-84.
- [15] L.J. Irwin, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16716-16717.
- [16] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [17] R.G. Cavell, K. Aparna, R.P.K. Babu, Q. Wang, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2002**, 189, 137-143.
- [18] W.D. Buchanan, D.G. Allis, K. Ruthlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4449-4465.
- [19] C. Janiak, K.C.H. Lange, T.G. Scharmann, *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, 14, 316-324.
- [20] D.W. Stephan, F. Guerin, R. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 2046-2048.



# Kapitel 1: CpPN-Ligandensysteme

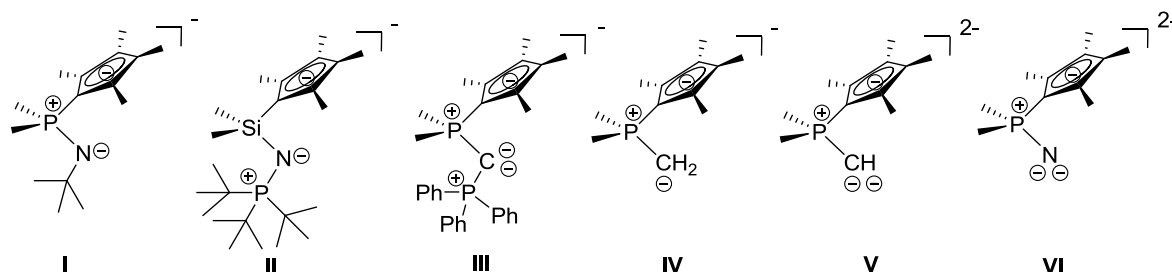
---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Konzept .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Iminophosphorane - Struktur, Eigenschaften, Darstellung .....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Eigenschaften und Synthese von CpPN-Liganden .....</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>[1,5]-sigmatrope Umlagerungen in Cyclopentadienylphosphinen.....</b>	<b>12</b>
4.1	Bisheriger Kenntnisstand.....	12
4.2	Ein neuer Blick auf die Isomere eines literaturbekannten <i>P</i> -Cyclopentadienyl-iminophosphorans .	13
4.3	Isomerenverhältnisse <i>tert</i> -butylsubstituierter Cyclopentadienylphosphine .....	15
4.4	Ein neues superbasisches Cyclopentadienylphosphin .....	18
<b>5</b>	<b>Neue sterisch anspruchsvolle CpPN-Liganden .....</b>	<b>20</b>
5.1	CpPN-Liganden mit Tetrahydropentalen-Einheit.....	20
5.1.1	Versuch der Optimierung der Synthese von Cp <sup>TM</sup> HPPPh <sub>2</sub> .....	20
5.1.2	STAUDINGER-Reaktionen mit Cp <sup>TM</sup> HPPPh <sub>2</sub> .....	22
5.2	CpPN-Liganden mit <i>tert</i> -butylsubstituierter Cp-Einheit .....	24
5.2.1	STAUDINGER-Reaktionen mit DipN <sub>3</sub> und AdN <sub>3</sub> .....	25
5.2.2	Kristallstrukturen der neuen Liganden.....	30
<b>6</b>	<b>Reaktionen von Cyclopentadienylphosphinen mit <i>tert</i>-Butylazid.....</b>	<b>36</b>
6.1	Azidsynthese.....	36
6.2	Mechanistische Studien zur <i>iso</i> -Buteneliminierung .....	38
6.3	Charakterisierung der neuen Liganden .....	45
<b>7</b>	<b>Versuch der selektiven Trimethylsilyl-Abspaltung aus L8-H .....</b>	<b>51</b>
<b>8</b>	<b>Lithium- und Kalium-CpPN-Komplexe.....</b>	<b>54</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>59</b>
<b>10</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>61</b>

# 1 Konzept

Auf der Suche nach neuen Strukturmotiven für *CG*-Liganden wurden von SUNDERMEYER und Mitarbeitern verschiedene neue Ligandkonzepte entwickelt, die anhand von repräsentativen Vertretern exemplarisch in Abbildung 1 dargestellt sind.

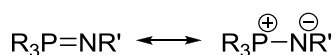


**Abbildung 1:** Von SUNDERMEYER und Mitarbeitern entwickelte Ligandkonzepte zur Darstellung von *CGCs*.

Alle Liganden haben einen mehr oder minder ausgeprägten Verwandtschaftsgrad zur CpSiN-Stammverbindung gemeinsam (siehe Schema 4), welche von BERCAW<sup>[1]</sup> erstmalig beschrieben wurde. Mit Ausnahme des monoanionischen Cp-Phosphoniodylids **IV** und des Cp-Phosphoraniminato-Liganden **VI** zeigt sich diese Verwandtschaft auch in einer Isolobalbeziehung der Ligandfragmente. Die Liganden **I-III** zeichnen sich ebenfalls, analog dem CpSiN-System, durch einen relativ hohen sterischen Anspruch im Bereich der zweiten mit dem Cp-Ring über die *ansa*-Funktion verknüpften Ligandfunktion aus. Als wichtige gemeinsame Eigenschaft der Liganden kann das hohe Elektronendonormögen der chelatisierenden Donorfunktion aufgeführt werden, das u. a. auf den hohen Anteil der zwitterionischen Grenzstrukturen zurückgeführt werden kann. Eine weitere Gemeinsamkeit der Liganden untereinander ist das Vorhandensein eines Phosphoratoms als spektroskopischer Marker,<sup>[2]</sup> wodurch Reaktionskontrollen sehr schnell und einfach durchgeführt werden können. Phosphor hat einen vergleichbaren Kovalenzradius wie Silicium (1.10 Å (P) gegenüber 1.17 Å (Si))<sup>[3]</sup> und ist von daher prädestiniert dafür, Silicium in Brückenpositionen wie etwa den *ansa*-Metallocenen<sup>[4]</sup> oder *CGCs*<sup>[5]</sup> zu ersetzen, ohne dabei den katalytisch bedeutsamen Bisswinkel fundamental zu verändern. Das protonierte Ligandensystem mit exozyklischer Phosphazenen-Funktionalität<sup>[6]</sup> **II** sowie der protonierte Ligand, auf dem die mono- bzw. dianionischen Cp-Phosphoniodylide **IV**<sup>[7]</sup> und **V**<sup>[8]</sup> basieren, wurden bereits durch Mitglieder des eigenen Arbeitskreises synthetisiert, charakterisiert und in der Komplexsynthese erfolgreich angewandt. Die Synthese des carbodiphosphoran-basierten Ligandensystems **III** ist bisher nicht gelungen und somit noch Bestandteil aktueller Arbeiten.<sup>[9]</sup> In Zentrum dieser Arbeit stand die Synthese von CpPN-Komplexen mit innerzyklischer Phosphazenen- bzw. Phosphoraniminato-Funktionalität (Liganden **I** und **VI**).

## 2 Iminophosphorane - Struktur, Eigenschaften, Darstellung

Die Substanzklasse der Iminophosphorane, häufig auch als Phosphinimine oder Phosphazene bezeichnet, besitzen das allgemeine Strukturmotiv  $R_3P=NR'$  und wurden erstmals im Jahre 1919 durch STAUDINGER und MEYER beschrieben.<sup>[10]</sup> Charakteristisch für diese Verbindungen sind ihre hohe chemische und thermische Robustheit sowie die Möglichkeit, deren sterische und elektronische Eigenschaften durch geeignete Wahl der Substituenten R und R' in einem weiten Bereich einzustellen. Die Elektronenverteilung um die P=N-Bindung wurde in theoretischen, spektroskopischen und kristallographischen Studien detailliert untersucht.<sup>[11]</sup> Dabei wurde übereinstimmend gezeigt, dass sich Iminophosphorane durch einen hohen Anteil der zwitterionischen Phosphoniumamid-Grenzstruktur auszeichnen (Schema 1). Dadurch verfügen sie über ein sehr elektronenreiches Stickstoffatom, welches in der Folge durch sein hohes Donorvermögen besonders gut dafür geeignet sein sollte, elektronenarme Metallzentren zu stabilisieren.



**Schema 1:** Resonanzstrukturen von Iminophosphoranen.

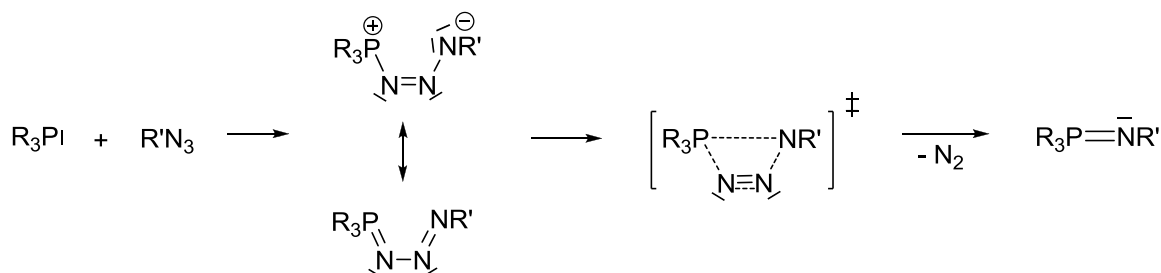
Experimentell wird dieser Befund durch die elektrophile Reaktivität des Phosphoratoms gegenüber Metallorganylen in polaren Lösungsmitteln bestätigt.<sup>[12]</sup> Der relativ geringe Doppelbindungsanteil in der Bindung zwischen dem Phosphor- und dem Stickstoffatom, der auf negative Hyperkonjugation zurückzuführen ist,<sup>[13]</sup> spiegelt sich auch in sehr kleinen Rotationsbarrieren um die P-N-Bindungsachse wider.<sup>[14]</sup> In Abhängigkeit von den Resten am Stickstoff- und Phosphoratom besitzen Iminophosphorane einen schwach bis ausgeprägt basischen Charakter ( $pK_s \approx 8$  (H<sub>2</sub>O)).<sup>[15]</sup> Iminophosphorane mit einem Wasserstoff- oder Alkylsubstituenten am Stickstoffatom hydrolysieren, mit Ausnahme von Tri(*tert*-butyl)phosphinimin, in der Regel schon an der Luft. Arylsubstituierte Phosphazene sind häufig luftstabil und werden erst in verdünnten Säuren oder Basen hydrolytisch gespalten. Lange Zeit wurden Iminophosphorane neben der Darstellung von Polyphosphazenen<sup>[16]</sup> hauptsächlich in der organischen Synthesechemie z. B. in der Aza-WITTIG-Reaktion zur Darstellung von Iminen,<sup>[17]</sup> in der regioselektiven Azid-Oxidation von Phosphinen<sup>[18]</sup> sowie als milde Variante zur Aminsynthese verwendet.<sup>[19]</sup>

Erst in den letzten 20 Jahren wurden Iminophosphoran-Komplexe auch gezielt für homogenkatalytische Verfahren hergestellt. Iminophosphorane bilden stabile Komplexe mit einer großen Anzahl verschiedener Metalle, was sowohl Hauptgruppenelemente<sup>[20]</sup> als auch späte<sup>[21]</sup> sowie frühe Übergangsmetalle<sup>[22]</sup> einschließt. Der Phosphazen-Ligand verfügt über ein relativ hartes, sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Stickstoffatom als Donorfunktion.<sup>[23]</sup> In seiner Fähigkeit zur Koordination an Metallzentren ist er sehr vielseitig einsetzbar und kann als zwei- oder vier-Elektronen-Donor ( $\sigma$ -Bindung + evtl.  $\pi$ -Bindung) fungieren.<sup>[24]</sup> Phosphazen-Komplexe der späten Übergangsmetalle fanden katalytische Anwendung in der enantioselektiven Alkylierung von Allylacetaten,<sup>[25]</sup> der enantioselektiven Cyclopropanierung<sup>[26]</sup> sowie in der Ethenpolymerisation.<sup>[27]</sup> In letzterem Anwendungsbereich zeigte sich allerdings, dass in einigen Fällen nur Oligomerisationsreaktionen<sup>[28]</sup> katalysiert wurden. Dieser Befund wurde

auf die im Vergleich zu Iminen deutlich schlechtere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit<sup>[29]</sup> der Phosphazen-Funktionalität zurückgeführt. Kationische Zink-Komplexe mit Phosphazen-Liganden zeigten zudem eine bemerkenswerte Aktivität in der Lactid-Polymerisation.<sup>[30]</sup> Bezüglich der Ethenpolymerisation scheinen Liganden mit P=N-Baugruppen tendenziell besser für frühe Übergangsmetalle geeignet zu sein. So zeigen Iminophosphonamido-Komplexe des Zirkoniums vergleichbare Aktivitäten in der Ethen-Polymerisation wie die etablierten Metallocenkatalysatoren,<sup>[31]</sup> während die von STEPHAN *et al.* beschriebenen Bis(phosphoraniminato)-Komplexe des Titans<sup>[32]</sup> sogar zu den aktivsten Polymerisationskatalysatoren der *Post*-Metallocen-Ära gehören.

Für die Darstellung von Iminophosphoranen haben sich im Wesentlichen zwei Syntheserouten etabliert. Zum Einen die Reaktion von Aziden mit Phosphinen (STAUDINGER-Reaktion) und zum Anderen die Reaktion von Phosphindibromiden mit Aminen unter anschließender baseninduzierter Deprotonierung (KIRSANOV-Reaktion).

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der STAUDINGER-Reaktion wurden in verschiedenen Übersichtsartikeln beschrieben.<sup>[33]</sup> Mechanistisch verläuft sie über einen nukleophilen Angriff des Phosphins an das terminale Stickstoffatom des Azids unter intermediärer Bildung des STAUDINGER-Addukts (Phosphazid) und anschließender Stickstoff-Eliminierung über einen viergliedrigen Übergangszustand.

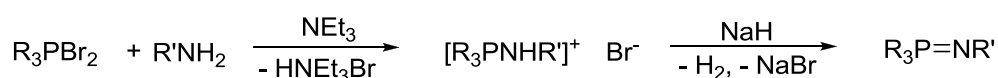


**Schema 2:** STAUDINGER-Reaktion zur Bildung von Iminophosphoranen (für das STAUDINGER-Addukt sind nur die beiden Resonanzformeln für das *s-cis*-Phosphazid dargestellt).

Mehrere DFT-Studien zeigen übereinstimmend, dass die *s-cis*-Konformation des STAUDINGER-Addukts deutlich stabiler ist als das *s-trans*-Stereoisomer ( $\sim 6\text{--}8$  kcal/mol).<sup>[34]</sup> Dieser Befund wird auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt, die zwischen dem terminalen Phosphor- und Stickstoffatom existieren. In Folge dessen zeichnet sich das *s-cis*-Phosphazid gegenüber der *s-trans*-Konformation dadurch aus, dass die Resonanzformel mit N=N-Doppelbindung und hohen Partialladungen an Phosphor- und Stickstoffatom einen deutlich höheren Anteil aufweist.<sup>[35]</sup> Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der STAUDINGER-Reaktion ist üblicherweise die Bildung des STAUDINGER-Addukts, wodurch bei mechanistischen Untersuchungen in der Regel Reaktionskinetiken 2. Ordnung gefunden werden.<sup>[36]</sup> Aus diesem Grund werden oft niedrige Temperaturen und polare Lösungsmittel für die Reaktionsführung bevorzugt. Es konnte sogar eine Korrelation zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Reaktionsgeschwindigkeit<sup>[37]</sup> aufgezeigt werden, was die Wichtigkeit des Lösungsmittels bei der Stabilisierung der polaren Phosphazid-Zwischenstufe hervorhebt. Elektronenziehende Gruppen am Azid und elektronenschiebende Gruppen am Phosphoratom erhöhen bei bimolekularen STAUDINGER-

Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[38]</sup> Es sind allerdings auch einige Beispiele dokumentiert, bei denen Reaktionskinetiken 1. Ordnung gefunden wurden, was für den unimolekularen Zerfall des Phosphazids als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt spricht.<sup>[39]</sup> Während der sterische Anspruch der Substituenten am Stickstoff- und/oder Phosphoratom bei der bimolekularen STAUDINGER-Reaktion so gut wie keine Rolle spielt, ist er bei der Variante mit unimolekularen geschwindigkeitsbestimmendem Schritt oft das maßgebende Kriterium,<sup>[40]</sup> da bei hohem sterischen Anspruch die *cisoid*e Reaktivkonformation, aus der heraus die N<sub>2</sub>-Eliminierung stattfindet, nur wenig populiert ist.

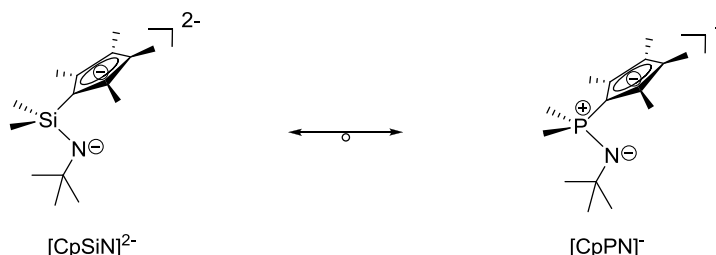
Die KIRSANOV-Reaktion wird gerne alternativ zur STAUDINGER-Reaktion verwendet, wenn die für die STAUDINGER-Reaktion benötigten Azide, insbesondere Alkylazide, ein hohes Gefahrenpotential aufweisen. Sie verläuft über nukleophile Substitution am Phosphoratom und anschließende Deprotonierung.<sup>[41]</sup>



**Schema 3:** KIRSANOV-Reaktion zur Bildung von Iminophosphoranen.

### 3 Eigenschaften und Synthese von CpPN-Liganden

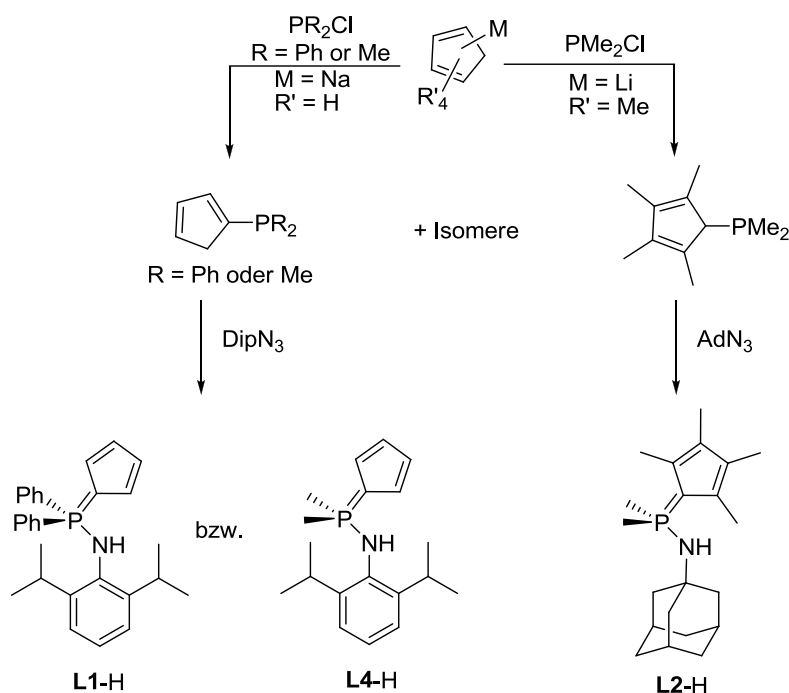
Sogenannte *Constrained-Geometry-Komplexe* (CGCs) auf Basis von Cyclopentadienylsilylamido-Ligandensystemen (CpSiN) stellen einen Meilenstein der *Post-Metallocen*-Ära dar und gehören zu den wenigen Komplexklassen, die neben den Metallocenen ihren festen Platz in der industriell genutzten homogenkatalytischen Olefinpolymerisation eingenommen haben.<sup>[42]</sup> Monoanionische CpPN-Liganden sind isoelektronisch und somit auch isolobal zu diesen etablierten CpSiN-Ligandensystemen (Schema 4).



**Schema 4:** Isolobalbeziehung zwischen repräsentativen Vertretern von CpSiN- und CpPN-Ligandensystemen.

Die erstmalige Synthese eines CpPN-Liganden sowie die Darstellung eines entsprechenden Lutetium-Komplexes wurde 2005 von RUFANOV *et al.* beschrieben.<sup>[43]</sup> Es folgten Arbeiten, die sich mit indenyl- (IndHPPH<sub>2</sub>NR mit R = Ph, Mes, Dip) und fluorenylsubstituierten (FluHPPH<sub>2</sub>NR mit R = Ph, Mes, Dip) CpPN-Analoga und deren Komplexierung an Rhodium<sup>[44]</sup> sowie Zirkonium<sup>[45]</sup> beschäftigten. In einer Patentschrift wurde sodann über den synthetischen Zugang zu einer Vielzahl von CpPN-Komplexen der Seltenerdmetalle sowie der 4. Gruppe berichtet.<sup>[46]</sup> Eine recht aktuelle Publikation beschreibt die Darstellung und Charakterisierung einer Serie von verschiedenen substituierten CpPN-Ligandensystemen (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHR mit R = Ad, Dip; C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHR mit R = Ad, Dip; C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHR mit R = SiMe<sub>3</sub>, Ad, Dip).<sup>[47]</sup>

Alle bisher veröffentlichten Ligandsynthesen haben gemeinsam, dass sich als Syntheseroute zur Darstellung von CpPN-Liganden die STAUDINGER-Reaktion von Cyclopentadienylphosphin-Derivaten mit den entsprechenden organischen Aziden etabliert hat. Die Synthese der Cyclopentadienylphosphin-Derivate gelingt durch Umsetzung von metallierten Cyclopentadienylverbindungen mit Dimethyl- oder Diphenylchlorphosphin. Als Cp-Quelle wurde von PETROV  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$  eingesetzt,<sup>[47]</sup> welches in der Literatur als sehr effektives Cp-Übertragungsreagenz beschrieben wurde.<sup>[48]</sup>  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$  zeichnet sich insbesondere darin aus, dass es nur eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Oxidation und Hydrolyse aufweist, und dass bei der Cp-Übertragung das extrem unlösliche  $\text{TiCl}_3$  ausfällt, welches sich sehr leicht abtrennen lässt.<sup>[49]</sup>



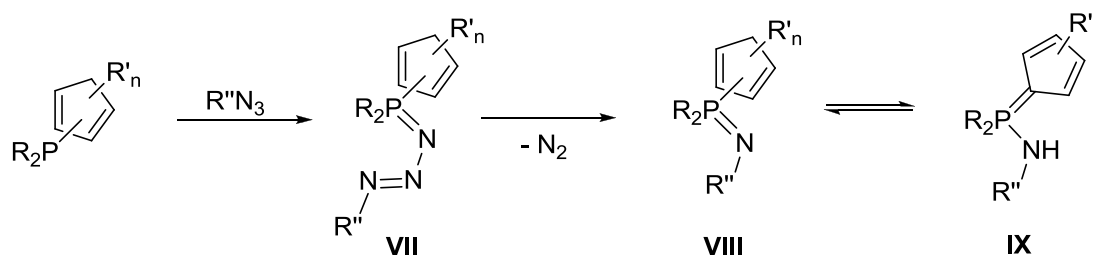
**Schema 5:** Syntheschema zur Darstellung von **L1-H**, **L2-H** und **L4-H**.

Ein großer Nachteil ist allerdings die hohe Toxizität von  $\text{Ti}(\text{I})$ -Verbindungen. Versuche von PETROV,<sup>[47]</sup>  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$  durch entsprechende Lithium- oder Natriumverbindungen zu substituieren, führten allerdings bei der Durchführung der anschließenden STAUDINGER-Reaktion zu einem unselektiven Reaktionsverlauf. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass dies an basischen Verunreinigungen liegen könnte, die in den Alkalimetallcyclopentadienid-Vorläufern vorhanden sind. 2003 publizierte die Arbeitsgruppe um ROESKY<sup>[50]</sup> eine neue Methode zur Darstellung von  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ , die auf der direkten Umsetzung von Na mit Dicyclopentadien als Reagenz und Lösungsmittel basiert. HANGALY beschrieb daraufhin erstmalig ein Syntheseprotokoll zur Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2$  ausgehend von  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  und  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .<sup>[51]</sup> Unter Einsatz des nach der ROESKY-Methode hergestellten Natriumcyclopentadienids gelang es im Rahmen dieser Dissertation erstmalig die CpPN-Liganden **L1-H**\* und **L4-H** in hoher Reinheit und guten Ausbeuten (> 60%) darzustellen (Schema 5).

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

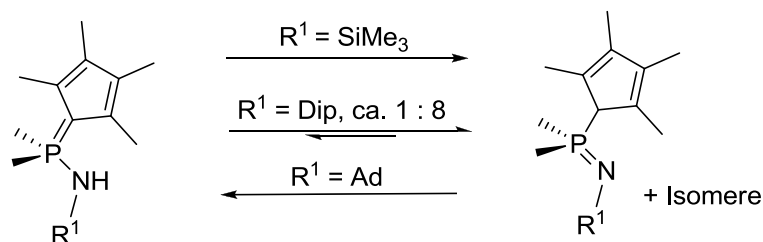
Bei der Ligandensynthese von **L1-H** und **L4-H** kann somit auf den Einsatz des toxischen Thalliumcyclopentadienids verzichtet werden. Für die Darstellung von **L2-H** wurde analog zum Syntheseprotokoll von PETROV  $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$  als Cp-Übertragungsreagenz eingesetzt.<sup>[47]</sup>

Im zweiten Schritt der Synthesesequenz wird über eine STAUDINGER-Reaktion das Phosphazen-Gerüst aufgebaut. Die Reaktion verläuft wie in Kapitel 2 beschrieben zunächst über die Bildung des STAUDINGER-Addukts (Phosphazid) **VII**, welches im Folgeschritt irreversibel unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung zum *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran **VIII** reagiert. Das *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran **VIII** kann dann in Abhängigkeit von der strukturellen Beschaffenheit des Ligandensystems (Reste R, R<sub>2</sub>, und R<sub>3</sub>) unter Bildung eines *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphorans **IX** tautomerisieren.



**Schema 6:** STAUDINGER-Reaktion zur Bildung von CpPN-Liganden.

Diese Art der Tautomerie, die der von Trialkylalkylidenphosphoranen bekannten Prototropie<sup>[52]</sup> sehr ähnelt, wurde für Iminophosphorane erstmalig 1974 von KOLODYAZHNYI *et al.* beschrieben.<sup>[53]</sup> Bei vergleichbarer CH- vs. NH-Acidität wird die Protonenwanderung reversibel und es können, in diesem speziellen Fall im Gleichgewicht, beide Tautomere nachgewiesen werden. Das entscheidende Kriterium für die Bevorzugung der *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran- gegenüber der *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran-Struktur oder umgekehrt, ist die BRÖNSTEDT-Acidität der jeweiligen NH- bzw. CpH-Funktion.<sup>[47]</sup> Diese wird durch induktive und mesomere Effekte der Substituenten am Stickstoffatom oder am Cp-Ring bestimmt (Schema 7).



**Schema 7:** Tautomeriegleichgewicht zwischen *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran (links) und *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran (rechts) für verschiedene Substituenten R<sup>3</sup>.

Bei der Substanzklasse der *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphorane können in Analogie zu den Cyclopentadienylphosphinen aufgrund der Tendenz zu prototropen [1,5]-Shifts zusätzliche isomere Strukturen auftreten. So wurde z. B. in einer kürzlich veröffentlichten Publikation von PETROV *et al.* das Ligandenspektrum durch die Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NHAd}$  erweitert, welche als Mischung von insgesamt drei Isomeren vorliegt.<sup>[54]</sup> *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphorane und *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphorane lassen sich

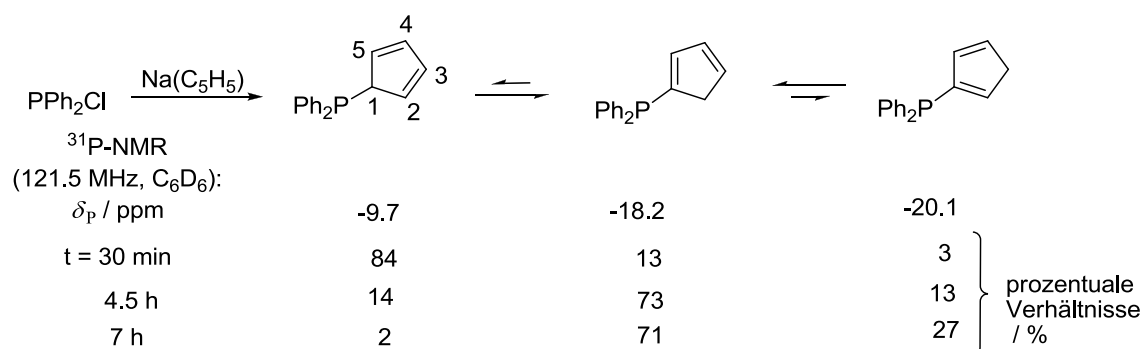
mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie problemlos unterscheiden. Während erstere Signale im Bereich von  $\delta_{\text{P}} = 25 \pm 5$  ppm zeigen, erscheinen die Signale der letzteren im Bereich von  $\delta_{\text{P}} = 0 \pm 10$  ppm.<sup>[55]</sup> Die bei den Ligandensystemen mit Alkylsubstituenten am Phosphor- und Stickstoffatom sowie Cp-Ring bevorzugte Ausbildung von Aminophosphoran-Strukturen unterstreicht die hohe *N*-Basizität und das ausgeprägte Donorvermögen dieser ambidenten Ligandensysteme.

## 4 [1,5]-sigmatrope Umlagerungen in Cyclopentadienylphosphinen

### 4.1 Bisheriger Kenntnisstand

Eine charakteristische Eigenschaft vieler Cyclopentadienyl-Derivate ist deren fluktuierende Struktur infolge von [1,5]-sigmatropen Umlagerungen. Dieses Phänomen wurde zuerst für  $\eta^1$ -koordinierte Übergangsmetall-Komplexe<sup>[56]</sup> beschrieben und später auch bei Hauptgruppenelement- sowie metallfreien Cp-Verbindungen<sup>[57]</sup> gefunden und mechanistisch untersucht.<sup>[58]</sup> Für eine zusammenfassende Darstellung dieses Themengebietes sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[59]</sup> Über Umlagerungstendenzen in der Substanzklasse der Cyclopentadienylphosphine wurde ebenfalls schon umfassend in der Literatur berichtet.<sup>[60]</sup> Für die Isomerengleichgewichte von monosubstituierten Cp-Verbindungen werden je nach Substituenten starke Unterschiede in den Aktivierungsenergien für die [1,5]-elementotropen Umlagerungen bzw. [1,5]-H-Shifts erhalten. Im Falle der Cyclopentadienylphosphine können in Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphoratom sowohl [1,5]-phosphotrope Umlagerungen als auch [1,5]-H-Shifts beobachtet werden.<sup>[61]</sup>

Die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2$  liegt gemäß der Literatur als Mischung der beiden Isomere vor, in denen das phosphorhaltige Fragment jeweils an ein vinylishes Kohlenstoffatom gebunden ist.<sup>[62]</sup> HANGALY untersuchte im Rahmen ihrer Diplomarbeit die Verhältnisse der verschiedenen Isomere zu verschiedenen Zeitpunkten bei der Synthese von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2$  aus  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  und  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ .<sup>[51]</sup> Die erzielten Ergebnisse sind in Schema 8 dargestellt.



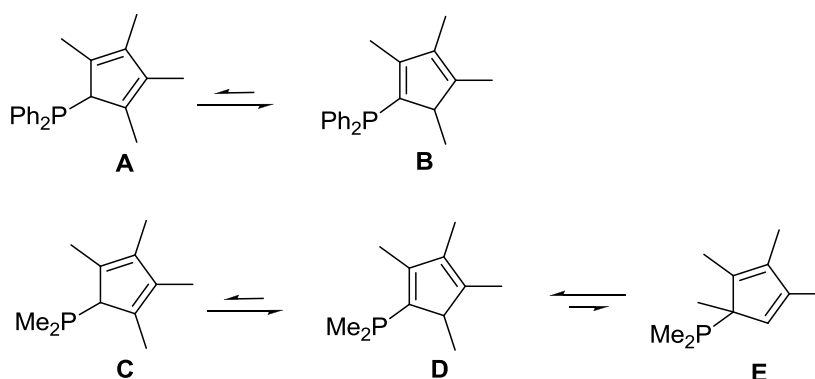
**Schema 8:** Gefundene Isomerenzusammensetzung der Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2$  zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Zusammenmischen der Edukte  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  und  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung.<sup>[51]</sup>

Erwartungsgemäß entsteht unter kinetischer Kontrolle der Reaktion zunächst das Isomer, bei der das Phosphorfragment an ein allylisches Kohlenstoffatom gebunden ist. Bereits nach 7 h werden fast ausschließlich die beiden Isomere mit vinylish gebundenem Phosphorfragment



beobachtet, wobei das Isomer mit  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 2- bzw. 5-Cp-Position klar dominiert. Die Isomerisierung ist erwartungsgemäß langsam auf der NMR-Zeitskala.

LICHTENBERG hat sich im Rahmen seiner Diplomarbeit intensiv mit der Isomerisierung verschiedener Cyclopentadienylphosphine beschäftigt. Unter anderem wurden die Isomerenverhältnisse der Verbindungen  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPPH}_2$  und  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$  genauer untersucht.<sup>[8]</sup> Beide Verbindungen wurden in der Literatur als Reinisomere beschrieben, bei denen das Phosphorfragment jeweils an ein allylisches Kohlenstoffatom gebunden ist.<sup>[63]</sup> In der Arbeit von LICHTENBERG wurde mittels 2D-NMR-Methoden jedoch eindeutig nachgewiesen, dass die Angaben in der Literatur fehlerbehaftet sind (Schema 9).



**Schema 9:** Gefundene Isomergleichgewichte für  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPPH}_2$  und  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$ .

Für die Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPPH}_2$  wurde eine langsame Isomerisierung des Isomers **A** zum Isomer **B** beobachtet, wobei das thermodynamische Gleichgewicht in  $\text{C}_6\text{D}_6$  erst nach 19 d erreicht war (Isomer **A** : Isomer **B** = 30 : 70). Für die Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$  wurden sogar drei Isomere identifiziert, wobei die Isomere **C** und **D** denen entsprachen, die für die Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPPH}_2$  gefunden wurden. Die strukturelle Konstellation in dem allylischen Isomer **E** stellt für Cyclopentadienylphosphine ein Unikum dar. Formal lässt sich dieses Isomer über eine [1,5]-phosphotrope Umlagerung aus dem Isomer **C** generieren. Die Zusammensetzung des Isomerengemisches blieb bereits nach 16 h konstant (Isomer **C** : Isomer **D** : Isomer **E** = 75 : 15 : 10). Experimentelle Details zu den Isomerisierungsversuchen sowie interessante Reaktivitätsunterschiede der einzelnen Isomere gegenüber BuLi finden sich in der Diplomarbeit von LICHTENBERG<sup>[8]</sup> sowie in einer aktuellen Publikation von LICHTENBERG *et al.*<sup>[64]</sup>

## 4.2 Ein neuer Blick auf die Isomere eines literaturbekannten *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphorans

Die Beobachtung von LICHTENBERG, dass bei der Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$  eine phosphotrope Umlagerung zur Isomerisierung beiträgt, motivierte den Autor dieser Arbeit, auch die literaturbeschriebene Isomerenzusammensetzung der Verbindung **L8-H** ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2\text{NSiMe}_3$ ) noch einmal kritisch zu analysieren. Diese Verbindung gehört zu den wenigen CpPN-Ligandensystemen, die ausschließlich als *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran-Tautomer vorliegen. Die von PETROV im Rahmen seiner Dissertation<sup>[55]</sup> und einer darauf aufbauenden Publikation<sup>[47]</sup> zugeordneten Isomerenverhältnisse dieser

Verbindung finden sich in Tabelle 1. Eine detaillierte Auswertung der NMR-Spektren unter Zuhilfenahme der zur Verfügung stehenden 2D-NMR-Methoden ergab jedoch eine etwas veränderte Zuordnung, die ebenfalls in Tabelle 1 den Literaturangaben gegenübergestellt ist.

**Tabelle 1:** Isomere von **L8-H** ( $C_5Me_4HPMe_2NSiMe_3$ ).

$\delta_P$ / ppm	Anteil	gefundene Struktur	Struktur nach PETROV <sup>[47]</sup>
5.6 ( <b>F</b> )	22%		
1.1 ( <b>G</b> )	69%		
-10.1 ( <b>H</b> )	9%		

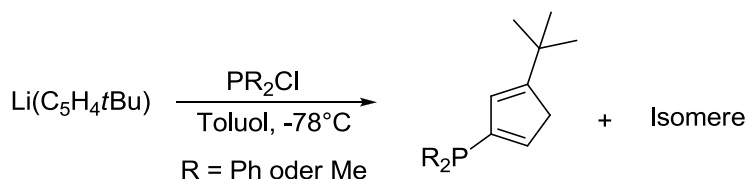
Bezüglich des Isomeres **G** bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_P = 1.1$  ppm gibt es zunächst keinerlei Diskrepanz in der Zuordnung. Es handelt sich bei dieser Spezies um das Hauptisomer, was aufgrund der strukturellen Beziehung zum Cyclopentadienylphosphin  $C_5Me_4HPMe_2$  auch naheliegend ist. Die Signalaufspaltungen im  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zeigen zwei Signale für die  $Me_{Cp}$ -Gruppen und ein Signal für die  $PMe_2$ -Gruppe, was symmetriebedingt für dieses Isomer zu erwarten ist. Das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom wird im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum im aliphatischen Verschiebungsbereich ( $\delta_C = 63.8$  ppm) gefunden. Der hohe Wert der  $^2J_{HP}$ -Kopplung von 25.6 Hz für das betreffende Methin-Proton ist ebenfalls ein eindeutiger Beleg für die Zuordnung zum Isomer **G** mit allylisch gebundenem Phosphorfragment. Die chemische Verschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ist gegenüber dem Isomer **H** mit  $\delta_P = -10.1$  ppm um 11.2 ppm tieffeldverschoben. Dies entspricht exakt der Verschiebungsdifferenz, welche für die Verbindung  $C_5Me_4HPMe_2$  zwischen dem Isomer mit allylisch gebundenem und dem Isomer mit vinyllisch gebundenem Phosphorfragment gefunden wird. Die Zuordnung zu dem Isomer, bei dem sich das H-Atom in 2- bzw. 5-Cp-Position zum Phosphorfragment befindet ist insofern naheliegend, da das Isomer mit H-Atom in 3- bzw. 4-Position weder für die Verbindung  $C_5Me_4HPPH_2$  noch für die Verbindung  $C_5Me_4HPMe_2$  gefunden wird. Ein signifikanter Unterschied in der strukturellen Zuordnung

ergibt sich für das Isomer **F**. Isomer **F** ist gegenüber Isomer **G** deutlich tieffeldverschoben, was die Zuordnung zu einem Isomer mit vinyllisch gebundenem Phosphorfragment bereits sehr unwahrscheinlich erscheinen lässt. Im Folgenden sind stichpunktartig die Argumente aufgelistet, die eindeutig für die im Rahmen dieser Dissertation getroffenen Zuordnung für **F** zu einem Isomer mit einem allyllisch substituierten Phosphorfragment, nach einem [1,5]-phosphotropen *Shift* sprechen:

- Analogie zur Stammverbindung  $C_5Me_4HPMe_2$
- vier Signale für die  $Me_{Cp}$ - und zwei Signale für die  $PMe_AMe_B$ -Gruppen indizieren eine  $C_I$ -symmetrische Molekülstruktur
- eine  $Me_{Cp}$ -Gruppe zeigt im  $^1H$ -NMR-Spektrum eine sehr starke Kopplung zum Phosphoratom mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{HP} = 16.1$  Hz (dieser Wert wäre für eine  $^4J_{HP}$ -Kopplung deutlich zu hoch)
- das Signal für die soeben erwähnte  $Me_{Cp}$ -Gruppe zeigt im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum als einzige Resonanz eine Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{CP} = 4.6$  Hz
- das Cp-gebundene Proton erscheint im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_H = 5.53$  ppm, das daran gebundene Kohlenstoffatom im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_C = 131.3$  ppm; diese Verschiebungsbereiche sind charakteristisch für olefinische bzw. olefinisch gebundene Atome
- das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom zeigt im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ein Signal im aliphatischen Bereich bei 59.2 ppm.

### 4.3 Isomerenverhältnisse *tert*-butylsubstituierter Cyclopentadienylphosphine

Im Rahmen der Bachelorarbeit von FINGER, betreut durch den Autor dieser Dissertation, wurden die Verbindungen  $C_5H_4tBuPPh_2$  und  $C_5H_4tBuPMe_2$  synthetisiert (Schema 10) und hinsichtlich ihrer Isomerenzusammensetzung untersucht.<sup>[65]</sup>



**Schema 10:** Darstellung von  $C_5H_4tBuPPh_2$  und  $C_5H_4tBuPMe_2$

Während die Synthese von  $C_5H_4tBuPPh_2$  bereits literaturbekannt<sup>[66]</sup> war und nur geringfügig modifiziert wurde, gelang auf ähnlichem Syntheseweg erstmals die Darstellung von  $C_5H_4tBuPMe_2$ . Beide Cyclopentadienylphosphine wurden hinsichtlich ihrer Isomerenzusammensetzung mittels 2D-NMR-Methoden analysiert. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammenfassend dargestellt und den Ergebnissen der Arbeitsgruppe um BROUSSIER<sup>[66]</sup> gegenübergestellt. Die Zuordnung der Isomere, die auf Basis der Auswertung der durchgeführten 2D-NMR-Messungen getroffen wurde, stimmt in einigen entscheidenden Punkten nicht mit der von BROUSSIER *et al.* getroffenen Zuordnung überein. Eine detaillierte

Abhandlung zu dieser Thematik findet sich in der Bachelorarbeit von FINGER<sup>[65]</sup> sowie in einer gerade publizierten Veröffentlichung von LICHTENBERG *et al.*<sup>[64]</sup> Die entscheidenden Zuordnungsargumente sollen hier nur kurz zusammengefasst werden. Die Verbindung  $C_5H_4tBuPPh_2$  wird, wie in der Literatur beschrieben, in Form vier verschiedener Isomere im Verhältnis 45 (**I**): 39 (**J**) : 12 (**K**) : 4 (**L**) gefunden.

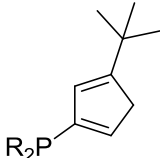
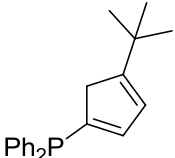
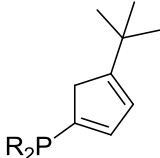
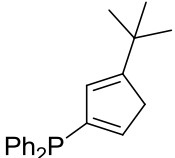
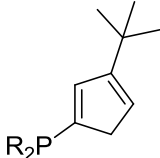
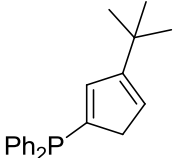
**Isomer I:** Im HMBC-Spektrum koppeln die Methylen-Protonen mit den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppe. Des Weiteren koppeln die Methylen-Protonen im COSY-Spektrum unterschiedlich stark mit den olefinischen Protonen.

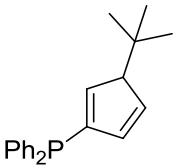
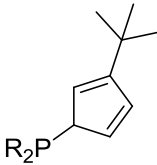
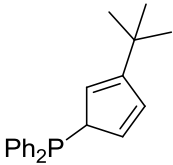
**Isomer J:** Im HMBC-Spektrum koppeln die Methylen-Protonen mit den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppe. Des Weiteren koppeln die Methylen-Protonen im COSY-Spektrum gleich stark mit den olefinischen Protonen.

**Isomer K:** Im HMBC-Spektrum existiert keine Kopplung zwischen den Methylen-Protonen und den Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppe. Des Weiteren koppeln die Methylen-Protonen im COSY-Spektrum unterschiedlich stark mit den olefinischen Protonen.

**Isomer L:** Das Signal im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ist signifikant tieffeldverschoben, was auf ein an der allylischen Position gebundenes Phosphorfragment hinweist. Im COSY-Spektrum koppelt das Methin-Proton (Integral 1) gleich stark mit den olefinischen Protonen.

**Tabelle 2:** Isomerenverhältnisse von  $C_5H_4tBuPR_2$  mit R = Ph, Me.

Tautomer ( $\delta_P$ / ppm)	Anteil	gefundene Struktur	Struktur nach BROUSSIER <i>et al.</i> <sup>[66]</sup>
R = Ph, <b>I</b> (-18.0)	45% (45%)*		
R = Me, <b>M</b> (-57.2)	46%	4- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-1,4-dien	3- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-1,3-dien
R = Ph, <b>J</b> (-17.9)	39% (45%)*		
R = Me, <b>N</b> (-57.5)	33%	4- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-1,3-dien	4- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-1,4-dien
R = Ph, <b>K</b> (-19.0)	12% (7%)*		
R = Me, <b>O</b> (-59.7)	13%	3- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-1,3-dien	4- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-1,3-dien

Tautomer ( $\delta_P$ / ppm)	Anteil	gefundene Struktur	Struktur nach BROUSSIER <i>et al.</i> <sup>[66]</sup>
			oder
			
			3- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-1,4-dien
R = Ph, <b>L</b> (-9.7)	4% (3%)*		
R = Me, <b>P</b> (-41.9)	8%		
		3- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-2,4-dien	3- <i>tert</i> -Butylcyclopenta-2,4-dien

\*In Klammern die von BROUSSIER *et al.* gefundenen Werte.<sup>[66]</sup>

Die Verbindung  $C_5H_4tBuPMe_2$  zeigt hinsichtlich der Isomerenzusammensetzung starke Parallelen zu  $C_5H_4tBuPPh_2$ . Es werden vier Tautomere im Verhältnis 46 (**M**): 33 (**N**) : 13 (**O**) : 8 (**P**) gefunden. Für die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Isomeren ergeben sich argumentativ die gleichen Kernaussagen, die bereits für die Verbindung  $C_5H_4tBuPPh_2$  aufgeführt wurden. Zusätzliche Zuordnungshilfen, die das bestehende Bild der Isomerenzusammensetzung stützen, ergeben sich aus:

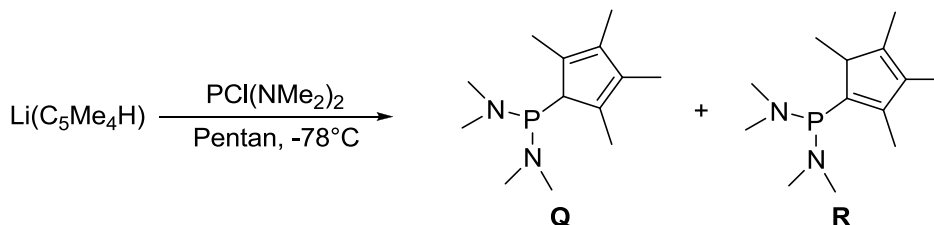
Isomer **O**: Im HMBC-Spektrum wird eine Kopplung zwischen den phosphorgebundenen  $C_{Me}$ -Atomen sowie den Methylen-Protonen gefunden.

Isomer **P**: Im HMBC-Spektrum wird eine Kopplung des Methin-Protons mit den phosphorgebundenen  $PMe_2$ -Kohlenstoffatomen gefunden.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass weder für  $C_5H_4tBuPPh_2$  noch für  $C_5H_4tBuPMe_2$  ein fünftes Isomer gefunden wurde, bei dem die *tert*-Butylgruppe an ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist. Des Weiteren wurden keine [1,5]-phosphotrope Umlagerungen oder [1,5]-Alkyl-Shifts beobachtet. Alle gefundenen Isomere haben gemeinsam, dass die beiden sterisch anspruchsvollen Substituenten durch eine C1-Brücke voneinander separiert sind.

#### 4.4 Ein neues superbasisches Cyclopentadienylphosphin

Als ein Synthesebaustein zum Aufbau von CpPN-Liganden mit hohem Donorvermögen sollte die Verbindung  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$  durch Umsetzung von  $Li(C_5Me_4H)$  mit  $PCl(NMe_2)_2$  hergestellt werden (Schema 11). Die hohe Basizität und Nukleophilie dieses Cyclopentadienylphosphins, nach erfolgter Deprotonierung, beruht im Wesentlichen auf den elektronenschiebenden Eigenschaften der  $NMe_2$ -Gruppen.



**Schema 11:** Darstellung von  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$ .

Elektronenreiche Phosphine zeigen sowohl in ihrer eigenen chemischen Reaktivität<sup>[67]</sup> als auch in der Funktion als Liganden für katalytische Anwendungen<sup>[68]</sup> oftmals vorteilhafte Eigenschaften gegenüber elektronenarmen Phosphinen.

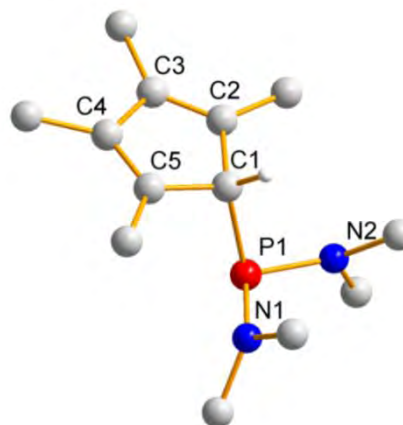
Die Darstellung der Verbindung gelang in sehr guten Ausbeuten (70%) und das gewünschte Produkt konnte durch Einkristalldiffraktometrie sowie einen Moleküllionenpeak im EI-MS eindeutig charakterisiert werden. Das Cyclopentadienylphosphin wurde hinsichtlich seiner Isomerenzusammensetzung über 1D- und 2D-NMR-spektroskopische Methoden analysiert. Dabei wurde gefunden, dass bei der Synthese zunächst ausschließlich das Isomer **Q** entsteht, bei dem das Phosphoratom an ein allylisches Kohlenstoffatom gebunden ist ( $\delta_P = 100.6$  ppm; Toluol). Die NMR-Spektren indizieren für dieses Isomer die zu erwartende  $C_s$ -Symmetrie. Das *ipso*- $C_{Cp}$ -gebundene Proton erscheint bei  $\delta_H = 3.38$  ppm als stark verbreitertes Singulett. Für die Methylgruppen am Stickstoffatom wird ein Signal bei  $\delta_H = 2.59$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{HP} = 8.6$  Hz erhalten. In toluolischer Lösung geht das Isomer **Q** sehr langsam *via* [1,5]-H-Shift in das Isomer **R** mit vinyllisch gebundenem Phosphoratom über ( $\delta_P = 100.0$  ppm; Toluol)). In Folge dessen wird die  $C_s$ -Symmetrie aufgehoben, was dazu führt, dass für die  $Me_{Cp}$ -Gruppen dieses Isomers insgesamt 4 Signale erhalten werden. Das Cp-gebundene Proton für das Isomer **R** wird bei  $\delta_H = 2.86$  ppm detektiert. Auffällig ist, dass das Signal für das vinyllisch gebundene Isomer im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum nur um 0.6 ppm gegenüber dem Signal für das Isomer mit allyllisch gebundenem Phosphorfragment hochfeldverschoben ist. Dieser Befund ist für Cyclopentadienylphosphine sehr untypisch und lässt sich in diesem Fall damit erklären, dass das Phosphoratom durch die elektronenschiebende Wirkung der  $NMe_2$ -Funktionen bereits elektronisch so gesättigt ist, dass es beim Isomer mit vinyllisch gebundenem Phosphorfragment nur noch eine schwache Konjugation mit dem Dien-System eingeht. Das thermodynamische Gleichgewicht der Isomerisierung hat sich bei RT nach 87 d eingestellt, wobei ein Verhältnis Isomer **Q** : Isomer **R** von 43 : 57 erhalten wird. Bei 100°C ist das thermodynamische Gleichgewicht bereits nach 24 h erreicht. Das Isomer **R** ist somit erwartungsgemäß thermodynamisch etwas stabiler als das Isomer **Q**, was auf die Konjugation des Cp-Rings mit der Phosphanylgruppe zurückzuführen ist. Es wurde keine phosphotrope Umlagerung beobachtet. Das gefundene

Isomerenverhältnis steht in guter Übereinstimmung mit demjenigen, welches bereits für die Verbindung  $C_5Me_4HPPh_2$  beschrieben wurde.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexanlösung bei  $-30^\circ C$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Relevante Bindungslängen und -winkel sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

**Tabelle 3:** Relevante Bindungslängen und -winkel der Verbindung  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$ .

Abstände / Å		Winkel / °	
P1-N1	1.690(3)	C1-P1-N1	101.1(1)
P1-N2	1.686(3)	C1-P1-N2	100.5(2)
P1-C1	1.869(3)	N1-P1-N2	109.9(1)
C1-C2	1.522(4)		
C2-C3	1.340(5)		
C3-C4	1.477(5)		
C4-C5	1.338(5)		
C1-C5	1.520(5)		



**Abbildung 2:** Molekülstruktur von  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$ .

Die kristallisierte Verbindung (Molekülstruktur siehe Abbildung 2) entspricht dem Isomer **Q**, was in Folge der deutlich höheren Symmetrie dieser Verbindung im Vergleich zum Isomer **R** zu erwarten war. Dieser Befund ergibt sich aus der tetraedrischen Umgebung des C1-Atoms sowie den an diesem Atom in der Differenzfourierkarte lokalisierten Proton. Zudem wird im Cp-Ring das für das Isomer **Q** zu erwartende Bindungslängenmuster mit zwei sehr kurzen (C2-C3, C4-C5), einer mittleren (C3-C4) und zwei langen C-C-Bindungen (C1-C2, C1-C5) gefunden. Die sterisch anspruchsvolle Cp-Einheit ist so ausgerichtet, dass die sterische Wechselwirkung mit den  $NMe_2$ -Gruppen minimiert wird, was durch die thermodynamisch stabilere  $C_s$ -symmetrische Struktur<sup>[69]</sup> realisiert wird (das energetisch benachteiligte, asymmetrische Konformationsisomer entsteht durch eine  $90^\circ$  Drehung um die C1-P1-Bindung). Die N-P-Bindungslängen (N1-P1, N2-P2) sowie die P1-C1-Bindungslänge liegen im typischen Bereich, wie sie auch in anderen Diaminoarylverbindungen gefunden werden.<sup>[70]</sup> Dagegen sind sowohl die beiden N-P- (N1-P1, N2-P2) als auch die C1-P1-Bindungslänge etwas länger als in dem bisher als einzigem kristallographisch erfassten Diaminocyclopentadienylphosphin.<sup>[71]</sup> Der P-C-Bindungsabstand in kristallographisch charakterisierten Molekülstrukturen verschiedener Iminocyclopentadienylphosphine ist ebenfalls gegenüber demjenigen in der Molekülstruktur der Verbindung  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$  etwas verlängert.<sup>[72]</sup> Beide N-Atome besitzen eine trigonal planare Umgebung, was sich in Winkelsummen C-N-C/P von  $357.1(7)$  und  $357.9(7)^\circ$  zeigt und eine maximale bindende Wechselwirkung zwischen den formal nichtbindenden  $p_\pi$ -Orbitalen an den beiden Stickstoffatomen und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital am Phosphoratom ermöglicht.

Es soll hier explizit darauf hingewiesen werden, dass aufgrund der Tatsache, dass die meisten Cyclopentadienylphosphine Flüssigkeiten sind (das gilt nicht für Indenyl- und

Fluorenylphosphine), nur wenige andere kristallographisch charakterisierte Cyclopentadienylphosphine literaturbekannt sind.<sup>[73]</sup> Strukturell verwandt mit dem hier dargestellten Cyclopentadienylphosphin ist die Verbindung  $C_5Me_4P(NMe_2)_2Me$ , dessen „ungewollte“ Synthese in der Literatur beschrieben ist.<sup>[74]</sup>

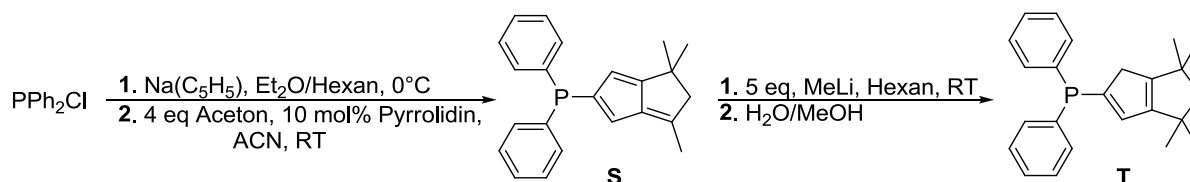
## 5 Neue sterisch anspruchsvolle CpPN-Liganden

### 5.1 CpPN-Liganden mit Tetrahydropentalen-Einheit

#### 5.1.1 Versuch der Optimierung der Synthese von $Cp^{TM}HPPH_2$

Die Syntheseroute zur Bildung sterisch besonders anspruchsvoller Cyclopentadienylphosphine mit einer Tetrahydropentalen-Einheit wurde in der Arbeitsgruppe um SUNDERMEYER zunächst durch PETROV<sup>[55]</sup> beschrieben und später dann durch eigene Arbeiten<sup>[75]</sup> und HANGALY<sup>[51]</sup> weiterentwickelt. Pentalen-Derivate wurden im Gegensatz zu Inden- oder Fulven-Derivaten für den Aufbau von CGCs noch nicht in der Literatur beschrieben. Bekannt sind aber z. B. Tetrahydropentalen-<sup>[76]</sup> und Dihydropentalen-Halbsandwich-Komplexe<sup>[77]</sup> des Titans. Über die Synthese von Pentalen-Derivaten und deren Anwendung als Komplexliganden wurde bereits umfassend in der Literatur berichtet.<sup>[78]</sup>

Im ersten Schritt der Synthesesequenz zum Aufbau des Tetrahydropentalen-Systems wird  $PPh_2Cl$  durch Umsetzung mit geeigneten Metallcyclopentadieniden wie z. B.  $Li(C_5H_5)$  in das thermisch stabile, aber oxidationsempfindliche Diphenylcyclopentadienylphosphin ( $C_5H_5PPh_2$ ) überführt.<sup>[62]</sup> In der zweiten Stufe erfolgt dann der Aufbau des Fulven-System nach dem literaturbekannten Verfahren von LITTLE,<sup>[79]</sup> welches im Gegensatz zu der Methode nach THIELE<sup>[80]</sup> nur katalytische Mengen Base benötigt. Durch Umsetzung von  $C_5H_5PPh_2$  mit 4 eq Aceton und 10 mol% Pyrrolidin in ACN wird das Produkt einer zweifachen Kondensationsreaktion gebildet ( $Flv'PPh_2 = S$ ), welches bei RT durch sukzessives Entfernen des Lösungsmittels kristallin aus Acetonitril erhalten werden kann. Die Organokatalyse durch Pyrrolidin verläuft in der Fulvensynthese zunächst über einen nukleophilen Angriff des Cp-Anions an Aceton oder alternativ über den nukleophilen Angriff an ein vorher gebildetes Iminiumion. Als Zwischenprodukt entsteht  $Flv'PPh_2$  (siehe Abkürzungsverzeichnis). Dieses kann dann enamini vermittelt in einer zweiten Kondensationsreaktion *in situ* zu  $Flv'PPh_2$  weiterreagieren. Details zu durchgeführten mechanistischen Untersuchungen finden sich in der Doktorarbeit von PETROV.<sup>[55]</sup>

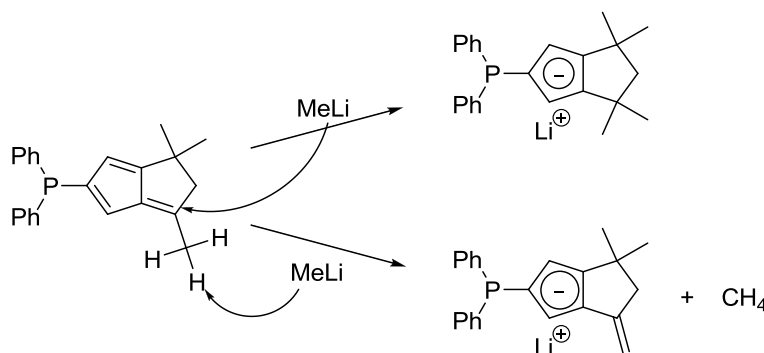


Schema 12: Darstellung von  $Cp^{TM}HPPH_2$ .

Durch anschließende Methylierung mit MeLi in Hexan und Quenchen der Reaktionsmischung mit MeOH/H<sub>2</sub>O, kann  $Cp^{TM}HPPH_2$  (T) in drei Stufen erhalten werden. Eine detaillierte

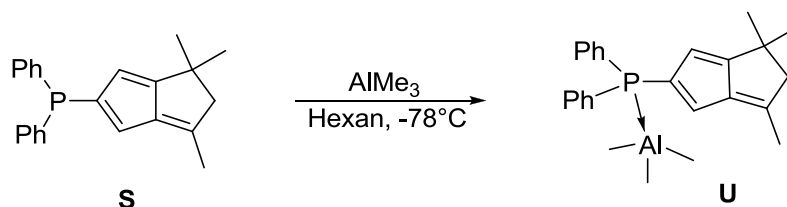


Beschreibung dieser Syntheseroute sowie die Anwendung des  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2$ -Systems in der Darstellung von Eisen- und Palladium-Komplexen findet sich in einer aktuellen Publikation von PETROV *et al.*<sup>[81]</sup> Bei der Methylierungsreaktion mit MeLi wurde von HANGALY als Nebenreaktion die einfache Deprotonierung der aciden Methylgruppe in der Seitenkette des Fulvensystems beobachtet (Schema 13).<sup>[51]</sup>



**Schema 13:** Konkurrierende Reaktionsmechanismen – Methylierung vs. Deprotonierung.

Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, sollte im Rahmen dieser Arbeit, dass im Vergleich zu MeLi deutlich weniger basische  $\text{AlMe}_3$  als Methylierungsreagenz eingesetzt werden. Aluminiumorganyle sind i. d. R. sehr effektive Carbometallierungsreagenzien und addieren im Vergleich zu Alkylen der 1. und 2. Gruppe deutlich bereitwilliger an Alkene.<sup>[82]</sup> Bei der Umsetzung von  $\text{AlMe}_3$  mit  $\text{Flv}''\text{PPh}_2$  wurde als Reaktionsprodukt ein leuchtend-gelber Feststoff erhalten, welcher im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = -15.9$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigte. In den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung wurden ähnliche Signale erhalten wie für das als Edukt eingesetzte Fulven-System. Eine Ausnahme hiervon waren die Signale für die aluminiumgebundenen Methylgruppen, welche bei  $\delta_{\text{H}} = 0.00$  ppm (Integral 9) und  $\delta_{\text{C}} = -7.4$  ppm detektiert wurden. Das Integralverhältnis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gab deutliche Hinweise darauf, dass nur eine Koordination des Cyclopentadienylphosphins an das LEWIS-saure Aluminiumzentrum stattgefunden hatte, ohne dass dabei eine Methylgruppe übertragen wurde (Schema 14). Literaturbekannt ist, dass ambidente Cyclopentadienylphosphine als Neutralliganden in der Regel über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom an ein Zentralatom koordinieren.<sup>[83]</sup>



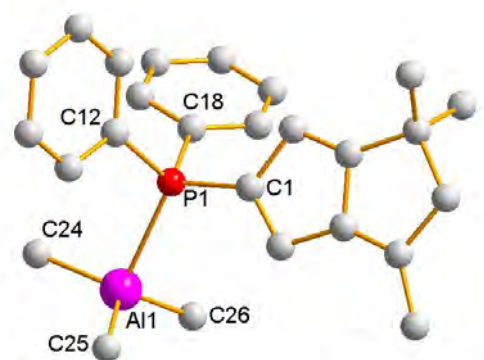
**Schema 14:** Bildung eines LEWIS-Säure-Base-Addukts bei der Umsetzung mit  $\text{AlMe}_3$ .

Die reversible Koordination von  $\text{PPh}_3$  an  $\text{AlMe}_3$  ist ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben worden.<sup>[84]</sup> Kristallographisch erfasst wurden z. B. die Addukte  $[\text{AlMe}_3(\text{PMe}_3)]$ <sup>[85]</sup> und  $[\text{AlMe}_3(\text{PPh}_3)]$ .<sup>[86]</sup>

Aus Hexan-Lösung konnten bei  $-30^{\circ}\text{C}$  geeignete Einkristalle der Verbindung erhalten werden, deren Strukturanalyse die Bildung eines LEWIS-Säure-Base-Addukts **U** mit Koordination über das Phosphoratom bestätigte (Abbildung 3). Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Gittersystem mit der Raumgruppe  $I 2/a$  und 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Tabelle 4 finden sich exemplarisch einige relevante Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung.

**Tabelle 4:** Relevante Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **U**.

Abstände / Å		Winkel / °	
P1-C1	1.794(2)	C1-P1-C12	104.5(1)
P1-C12	1.819(2)	C1-P1-C18	104.1(1)
P1-C18	1.815(2)	C18-P1-C12	106.4(1)
P1-Al1	2.502(2)	C1-P1-Al1	118.3(1)
Al1-C24	1.971(2)	C12-P1-Al1	115.3(1)
Al1-C25	1.970(2)	C18-P1-Al1	107.2(1)
Al1-C26	1.970(2)		



**Abbildung 3:** Molekülstruktur von **U**.

Die Struktur unterscheidet sich bezüglich der Bindungslängen und -winkel kaum von derjenigen des Stammfulvens  $\text{Flv}_{\text{TM}}\text{PPh}_2$ , welches von HANGALY kristallographisch charakterisiert wurde.<sup>[87]</sup> Die einzige Ausnahme stellen die etwas größeren Bindungswinkel um das Phosphoratom dar ( $104.5(1)$ – $118.3(1)^{\circ}$  statt  $101.6(1)$ – $103.0(1)^{\circ}$ ), die durch den höheren sterischen Anspruch der  $\text{AlMe}_3$ -Gruppe im vgl. zum freien Elektronenpaar im Stammfulven verursacht werden. Bereits der Bindungsabstand zwischen dem Phosphoratom und dem *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom der Tetrahydropentalen-Einheit unterscheidet sich mit  $d(\text{P1-C1}) = 1.794(2)$  Å kaum von der entsprechenden Bindungslänge im Fulven-System ( $d(\text{P-C}_{\text{Flv}}) = 1.811(2)$  Å). Der Al-P-Bindungsabstand entspricht mit  $d(\text{Al-P}) = 2.502(2)$  Å dem zu erwartenden Wert für eine rein koordinative (P-Al)- $\sigma$ -Bindung ( $2.467$ – $2.567$  Å).<sup>[88]</sup>

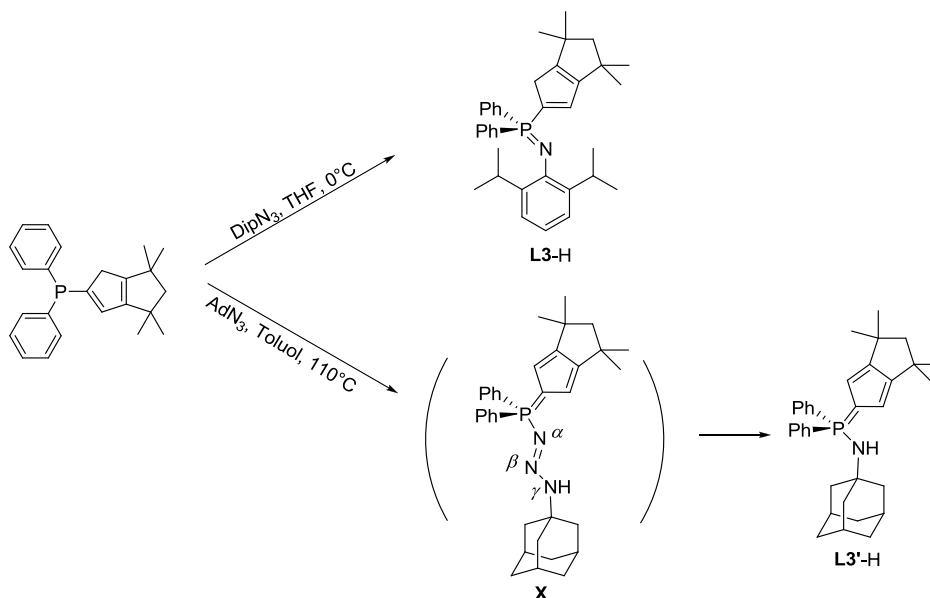
Das LEWIS-Säure-Base-Addukt wurde bei  $50^{\circ}\text{C}$  drei Tage in hexanischer Lösung erhitzt, um gegebenenfalls eine intramolekulare Methylübertragung vom präkoordinierten  $\text{AlMe}_3$ -Fragment auf die Fulvengruppe zu induzieren. Allerdings kam es dabei zu keinerlei Veränderung des Addukts. Auch die intermolekulare Reaktion des LEWIS-Säure-Base-Addukts mit einem Überschuss extern zugesetzten  $\text{AlMe}_3$  gelang, selbst bei erhöhten Temperaturen ( $50^{\circ}\text{C}$ ), nicht.

### 5.1.2 STAUDINGER-Reaktionen mit $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2$

$\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2$  lässt sich mit  $\text{DipN}_3$  unter Standardbedingungen (THF, RT, 14 h) zu dem gewünschten, sterisch anspruchsvollen Ligandensystem **L3-H** ( $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2\text{NDip}$ ) oxidieren (Schema 15), welches als einziges unter den bisher dargestellten CpPN-Liganden mit Iminophosphoran-Struktur als Reinisomer vorliegt ( $\delta_{\text{P}} = -15.4$  ppm).<sup>[55]</sup> Als Grund dafür kann die Minimierung einer sterischen Repulsion des Tetrahydropentalen-Systems mit den sterisch

anspruchsvollen phosphorgebundenen Phenyl-Resten angeführt werden. Dies wird durch eine  $sp^2$ - gegenüber einer  $sp^3$ -Hybridisierung des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatoms realisiert.

Die Umsetzung von Cp<sup>TM</sup>HPPH<sub>2</sub> mit AdN<sub>3</sub> (Schema 15) verläuft deutlich langsamer als die analoge Reaktion mit DipN<sub>3</sub>. Bereits in der eigenen Diplomarbeit wurde der Reaktionsverlauf mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht.<sup>[75]</sup>



**Schema 15:** STAUDINGER-Reaktionen mit Cp<sup>TM</sup>HPPH<sub>2</sub>.

Dabei wurde beobachtet, dass das Cyclopentadienylphosphin Cp<sup>TM</sup>HPPH<sub>2</sub> ( $\delta_P = -14.6$  ppm ;THF) mit AdN<sub>3</sub> zunächst zu einer Spezies reagiert, die im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta_P = -29.1$  ppm (THF) aufweist. Diese Zwischenstufe reagiert dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter N<sub>2</sub>-Eliminierung langsam zum Liganden L3'-H (Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NHAd).<sup>[75]</sup> Die Beobachtung, dass in diesem speziellen Fall der Zerfall der Zwischenstufe geschwindigkeitsbestimmend ist, ist insofern naheliegend, da dies bei Systemen mit ähnlich hohem sterischen Anspruch z. B. Ph<sub>3</sub>PN<sub>3</sub>R mit R = Bu (thermische Zersetzung des Phosphazids bei 106-108°C)<sup>[89]</sup> und R = 2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (thermische Zersetzung des Phosphazids bei 131°C)<sup>[90]</sup> bereits beobachtet wurde. PETROV untersuchte in einer Modellstudie die Reaktion von PPh<sub>3</sub> mit AdN<sub>3</sub> in THF und zeigte, dass diese Reaktion bei 65°C ebenfalls auf der Phosphazid-Stufe stagniert.<sup>[55]</sup> Unerwartet sind allerdings die vollkommen unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der STAUDINGER-Reaktion zur Darstellung der Liganden L3-H bzw. L3'-H. Diese können nicht auf die unterschiedlichen Azidreaktivitäten zurückgeführt werden, da diese nur für den ersten Schritt des Mechanismus von Bedeutung sind. Da bei der Darstellung von L3'-H der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zerfall der Zwischenstufe ist, müsste dies eigentlich auch für die Darstellung von L3-H\* gelten. Der Dip-Substituent am  $\gamma$ -Stickstoffatom sollte im Vergleich zum Adamantylsubstituenten, das Phosphazid sowohl sterisch als auch elektronisch stärker stabilisieren,<sup>[91]</sup> womit ein noch langsamerer Zerfall zu erwarten wäre. Auf dieser Basis wird

\* L3 = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L3' = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd.

postuliert, dass die beiden Reaktionen über unterschiedliche Mechanismen verlaufen. Gestützt wird diese Annahme durch die ungewöhnlich weit hochfeldverschobene Resonanz der Zwischenstufe **X** ( $\delta_P = -29.1$  ppm (THF); Schema 15) bei der Synthese des Liganden **L3'-H**. Üblicherweise werden für Phosphazide im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Resonanzen oberhalb von 20 ppm gefunden.<sup>[92]</sup> Naheliegender ist also, dass es sich bei dieser Spezies nicht um ein reguläres Phosphazid ( $\text{R}_3\text{PNNR}_{2n}$ ) handelt. In einer Publikation von PETROV *et al.*<sup>[47]</sup> wird als Zwischenstufe in einem alternativen, rein spekulativen Mechanismus zur Darstellung von *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoranen eine Spezies vorgeschlagen, die durch Tautomerisierung des regulären Cp-Phosphazids entsteht. Dabei wandert ein Cp-gebundenes Proton an das  $\gamma$ -Stickstoffatom des Phosphazids (Verbindung **X**, Schema 15), bevor im Anschluss  $\text{N}_2$  eliminiert wird.

Die Protonierung des  $\gamma$ -Stickstoffatoms, die zur Bildung der Spezies **X** führt, sollte durch den +I-Effekt des Adamantylsubstituenten begünstigt werden. Hinzu kommt, dass eine Protonierung des  $\alpha$ -Stickstoffatoms aus sterischen Gründen bei dieser Verbindung benachteiligt sein sollte ( $\text{sp}^2$ - vs.  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des  $\alpha$ -Stickstoffatoms). Für eine Zwischenstufe mit  $\alpha$ -protoniertem Stickstoffatom würden zudem Verschiebungswerte erwartet werden, die in dem Bereich von *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoranen liegen sollten ( $> 15$  ppm). Es kann angenommen werden, dass in der Spezies **X** die Elektronendichte am Phosphoratom relativ hoch, die am  $\gamma$ -Stickstoffatom hingegen relativ niedrig ist, da das freie Elektronenpaar am  $\gamma$ -Stickstoffatom Teil eines konjugierten Systems ist. Dies erklärt zum Einen den Hochfeld-*Shift* der chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum und zum Anderen den nur langsamen Zerfall der Zwischenstufe, der mit einer hohen Aktivierungsbarriere einhergeht.

In THF ist die Reaktion zwischen  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2$  und  $\text{AdN}_3$  bei  $60^\circ\text{C}$  nach 10 d gemäß den Integralen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu 92% abgeschlossen. Eine Optimierung der Reaktion gelang durch LEWIS-Säurekatalyse ( $\text{AlCl}_3$ ), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa verdoppelt werden konnte.<sup>[75]</sup> Die bislang effektivste Synthesevariante wurde von HANGALY beschrieben.<sup>[51]</sup> Diese basiert auf der Umsetzung der Edukte in siedendem Toluol und führt zu einem quantitativen Umsatz nach 16 h Reaktionszeit. Der Ligand **L3'-H** liegt wie **L3-H**, sowohl in Lösung als auch im Festkörper nur in einer isomeren Form vor, wobei in diesem Fall die *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur thermodynamisch begünstigt ist.<sup>[75]</sup> Synthetische und strukturelle Details der Ligandensynthese von **L3-H** und **L3'-H** sowie die Darstellung von entsprechenden Seltenerdmetall-Komplexen finden sich in einer aktuellen Publikation von HANGALY *et al.*<sup>[93]</sup>

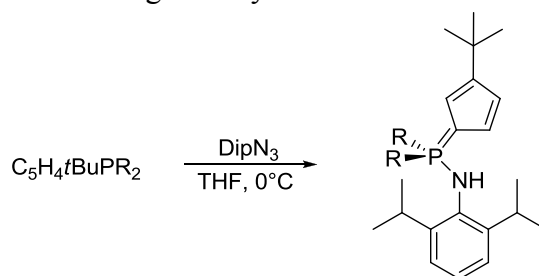
## 5.2 CpPN-Liganden mit *tert*-butylsubstituierter Cp-Einheit

CpPN-Liganden mit einer Cp-gebundenen *t*Bu-Einheit sind aussichtsreiche Ligandensysteme zur Darstellung chiraler CpPN-Komplexe mit hohem sterischen Anspruch. Prinzipiell stehen zwei Synthesewege zur Darstellung solcher Liganden zur Verfügung: 1) die Fulvenroute *via* Umsetzung von Cyclopentadienylphosphinen mit 1 eq Aceton<sup>[55]</sup> und anschließender Methylierung mit MeLi oder 2) salzmetathetische Umsetzungen von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})$  mit

Phosphinchloriden. Die Fulvenroute hat den entscheidenden Nachteil, dass sie nicht so universell anwendbar ist. Z. B. wurde von SCHRÖDER im Rahmen seiner Diplomarbeit beobachtet, dass die Kondensationsreaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PMe}_2$  mit Aceton sehr unselektiv verläuft.<sup>[94]</sup> Die salzmetathetischen Umsetzungen von  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{PMe}_2\text{Cl}$  mit  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})$  verlaufen hingegen beide mit annähernd gleicher Selektivität (siehe Kapitel 4.3).

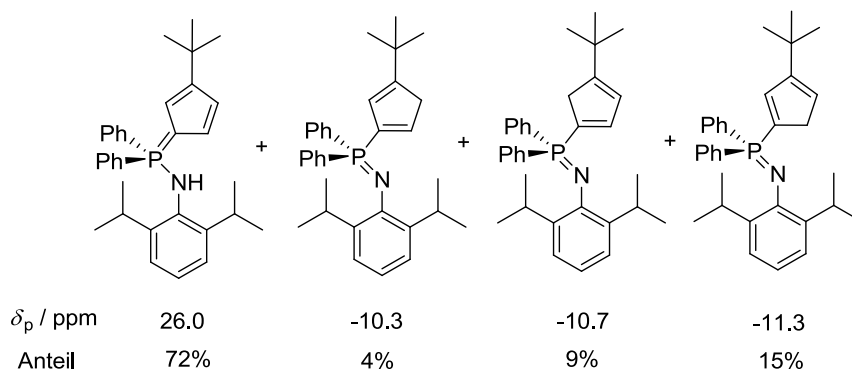
### 5.2.1 STAUDINGER-Reaktionen mit $\text{DipN}_3$ und $\text{AdN}_3$

Die Cyclopentadienylphosphine  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPR}_2$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$  oder  $\text{Me}$  wurden zur Ligandsynthese zunächst mit dem reaktiveren  $\text{DipN}_3$  umgesetzt.<sup>[65]</sup> Die Reaktionsführung unter Standardbedingungen mit THF als Lösungsmittel führte in beiden Fällen in hoher Selektivität zur Darstellung der gewünschten Ligandensysteme.



**Schema 16:** Darstellung von  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PR}_2\text{NHDip}$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$  (**L5-H**) oder  $\text{Me}$  (**L6-H**).

Die Aufreinigung gelang nach der Standardprozedur<sup>[47]</sup> durch Waschen des Rohproduktes mit Hexan. Bei der Aufarbeitung von **L6-H** ( $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NHDip}$ ) sollten im Sinne einer Ausbeutemaximierung minimale Mengen Hexan verwendet werden, da die Substanz mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln ist. Für **L5-H** wurde analog zur Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (Schema 7) eine reversible Tautomerie zwischen der *P*-Aminocyclopentadienyliden-phosphoran- und der *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran-Struktur beobachtet (Schema 17), wobei erstere mit einem Integralanteil von 72% bei einer charakteristischen Verschiebung von 26.0 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dominiert.

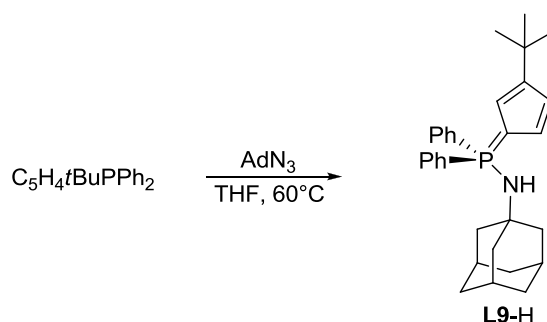


**Schema 17:** Isomere der Verbindung  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (**L5-H**) in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung.

Bei  $\delta_{\text{P}} = -10.3$ ,  $-10.7$  und  $-11.3$  ppm finden sich die Signale dreier Isomere mit *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran-Strukturmotiv, was anhand des Verschiebungsbereiches im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum klar ersichtlich ist. Aufgrund der geringen Intensität und partieller Überlagerung der Signale konnten den einzelnen Isomeren keine eindeutigen Strukturen

zugeordnet werden. Ausgehend von den Isomerenverhältnissen in dem zugehörigen Cyclopentadienylphosphin wäre die in Schema 17 dargestellte Verteilung sinnvoll. Da die Verschiebungen alle sehr dicht zusammenliegen ist davon auszugehen, dass es sich bei keinem der Isomere um eine Struktur handelt, bei der das Phosphorfragment an ein allylisches Kohlenstoffatom gebunden ist. **L6-H** ( $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NHDip}$ ) wurde als Reinisomer mit *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur charakterisiert. Dies wird durch die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\delta_{\text{P}} = 25.7$  ppm eindeutig verifiziert.

Die Umsetzungen der Cyclopentadienylphosphine  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPR}_2$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$  oder  $\text{Me}$  (Schema 18) mit  $\text{AdN}_3$  verliefen in THF deutlich langsamer, allerdings auch deutlich weniger selektiv als die analogen Umsetzungen mit  $\text{DipN}_3$ .



**Schema 18:** Darstellung von  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NHAd}$  (**L9-H**).

In Tabelle 5 findet sich die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsmischung zu verschiedenen Zeitpunkten. Aufgeführt sind die Signale für den jeweilig herzustellenden Liganden, das entsprechende intermediär gebildete Phosphazid, das Cyclopentadienylphosphin sowie die Summe der Nebenproduktpeaks.

Klar zu erkennen ist zunächst der langsame Reaktionsumsatz bei RT, der begleitet ist von der erkennbaren Bildung eines Zwischenproduktes ( $\delta_{\text{P}} = 22.9$  ppm) sowie von Nebenprodukten. Beim Zwischenprodukt sollte es sich um das intermediär gebildete Phosphazid handeln, was auch bezüglich der zu erwartenden chemischen Verschiebung von Phosphazid-Verbindungen sehr gut übereinstimmt.<sup>[95]</sup>

**Tabelle 5:** Reaktionsverlauf der Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPPh}_2$  mit  $\text{AdN}_3$ .

	Reaktionsfortschritt nach		
	10 h bei RT	10 h bei RT + 6 h bei 60°C	10 h bei RT + 14 h bei 60°C
<b>L9-H</b> ( $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NHAd}$ )	11%	39%	46%
Phosphazid	18%	11%	11%
$\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPPh}_2$	59%	20%	5%
Nebenprodukte	12%	30%	38%

Chemische Verschiebungen der Substanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (THF): **L9-H** ( $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NHAd}$ ): 18.4 ppm, Phosphazid: 22.9 ppm,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPPh}_2$ : -8.7, -17.3 und -18.3 ppm.

Im folgenden Reaktionsverlauf wurde die Reaktionsmischung bei 60°C für 10 h erhitzt. Erwartungsgemäß ging dabei die Konzentration an Edukt und Phosphazid zurück, während die Signale für den gewünschten Liganden sowie das Integral über alle Nebenproduktsignale signifikant anstieg. Der gleiche Trend wurde auch nach insgesamt 24-stündigem Erhitzen in THF beobachtet. Erwähnenswert sind hier der nur geringfügige Anstieg der Ligandkonzentration sowie der konstante Integralanteil des Phosphazids. Letzteres ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Bildung sowie der Zerfall des STAUDINGER-Addukts in etwa mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen. Der Ligand konnte aus der Reaktionsmischung in THF bei -22°C selektiv auskristallisiert und durch anschließende Filtration separiert und isoliert werden. Die Gesamtausbeute über 2 Stufen lag mit etwa 30% erwartungsgemäß niedrig.

Die analoge Umsetzung von  $C_5H_4tBuPMe_2$  mit  $AdN_3$  schien aussichtsreicher, da ein elektronenreicheres und sterisch weniger behindertes Phosphin zu einem schnelleren Reaktionsablauf führen sollte. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktionsführung sind in Tabelle 6 gelistet. Der erwartete Trend eines schnelleren Reaktionsablaufes bestätigt sich. Bereits nach 10-stündigem Rühren bei RT hatte sich das Edukt komplett umgesetzt. Nach weiterem 6-stündigem Erhitzen war auch das intermediär gebildete Phosphazid ( $\delta_P = 23.1$  ppm) nicht mehr nachweisbar. Erwähnenswert ist der hohe prozentuale Anteil der gebildeten Nebenprodukte und insbesondere des „Hauptnebenproduktes“, welches bereits nach 10 h bei RT einen Integralanteil von 16% einnahm und mit zunehmendem Reaktionsverlauf nicht mehr anstieg, sondern sogar abnahm.

**Tabelle 6:** Reaktionsverlauf der Umsetzung von  $C_5H_4tBuPMe_2$  mit  $AdN_3$ .

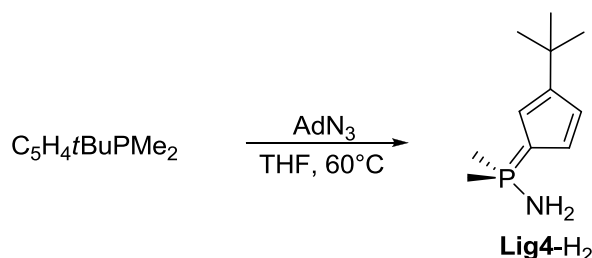
	Reaktionsfortschritt nach		
	10 h bei RT	10 h bei RT + 6 h bei 60°C	10 h bei RT + 14 h bei 60°C
<b>L10-H</b> ( $Cp^{tBu}PMe_2NHAd$ )	37%	41%	41%
„Hauptnebenprodukt“	16%	16%	13%
Phosphazid	8%	-	-
Summe restlicher Nebenprodukte	39%	43%	46%

Chemische Verschiebungen der Substanzen im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (THF): **L10-H** ( $Cp^{tBu}PMe_2NHAd$ ): 18.5 ppm, Phosphazid: 23.4 ppm, „Hauptnebenprodukt“: 23.1 ppm.

Beide Umsetzungen der *tert*-butylsubstituierten Cyclopentadienylphosphine mit 1-Adamantylazid zeichnen sich durch eine breite Palette an Nebenprodukten aus. Obwohl die verwendeten *tert*-butylsubstituierten Cyclopentadienylphosphine bei RT keine DIELS-ALDER-Dimere bilden, kann diese Nebenreaktion bei erhöhten Temperaturen und vor allem nach erfolgter partieller Bildung des STAUDINGER-Addukts nicht ausgeschlossen werden. Da bei

beiden Umsetzungen mit  $\text{AdN}_3$  gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle intermediär signifikante Mengen Phosphazid gebildet wurden, liegt eine DIELS-ALDER-Reaktion dieses aktivierten Substrats mit noch im Reaktionsgemisch vorhandenen Cyclopentadienylphosphin als relevante Nebenreaktion nahe.

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit des Liganden **L10**-H, sowohl in Hexan und Pentan als auch in THF konnte in diesem Fall das gewünschte Produkt nicht in Reinform isoliert und deswegen auch nicht charakterisiert werden. Allerdings war es möglich durch Waschen des Reaktionsrückstandes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol, sowohl die Nebenprodukte als auch den gewünschten Liganden vom „Hauptnebenprodukt“ abzutrennen. Der ether- und toluolunlösliche Anteil wurde im Feinvakuum getrocknet und NMR-spektroskopisch als Reinstoff charakterisiert. Als „Hauptnebenprodukt“ konnte das primäre *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphoran  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NH}_2$  (**Lig4**- $\text{H}_2$ ) identifiziert werden, was auch die schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol hinreichend erklärt (Schema 19).



**Schema 19:** Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_2$  mit  $\text{AdN}_3$  unter Bildung des unerwarteten Produktes **Lig4**- $\text{H}_2$ .

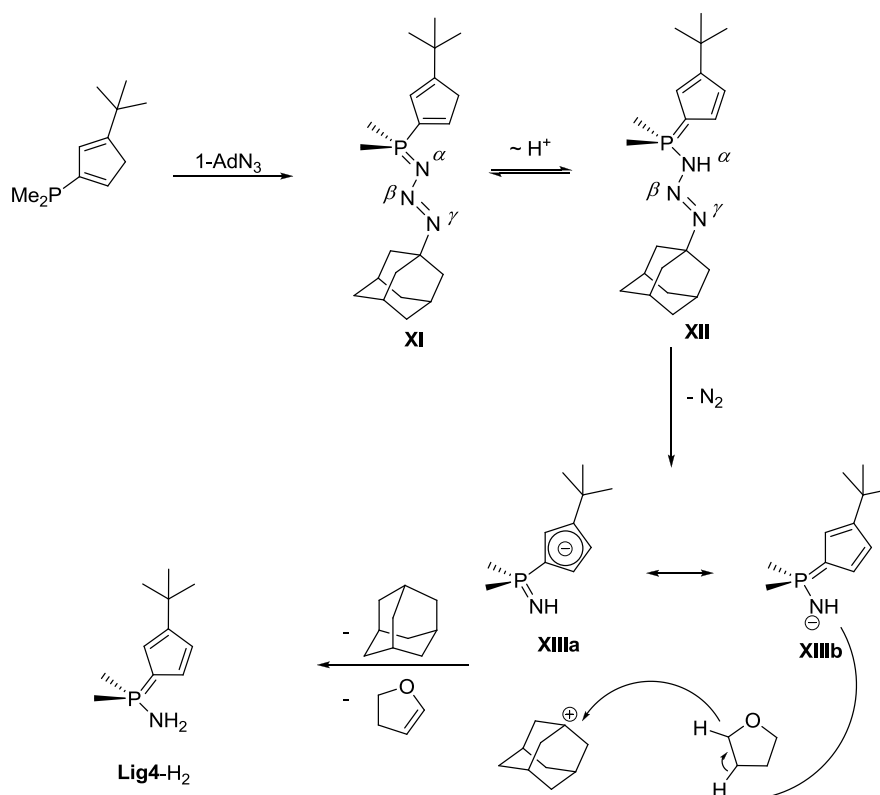
Die stickstoffgebundenen Protonen der Verbindung **Lig4**- $\text{H}_2^*$  wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 2.21 ppm detektiert, während im IR-Spektrum bei 3303 und  $3223\text{ cm}^{-1}$  zwei charakteristische Banden für die unsymmetrische und die symmetrische  $\text{NH}$ -Valenzschwingung<sup>[96]</sup> der primären Aminophosphoran-Struktur gefunden wurden. Für das *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphoran wurde im EI-MS ein Molekülionenpeak erhalten.

Es wurden keine experimentellen Versuche unternommen den Bildungsmechanismus zu dieser Verbindung aufzuklären. Dennoch soll im Folgenden ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen werden. Sehr wahrscheinlich ist zunächst die Bildung des gewöhnlichen STAUDINGER-Addukts **XI**. Die Konzentrationsverhältnisse bei der Reaktionsführung (Tabelle 6) belegen, dass in diesem Fall die  $\text{N}_2$ -Abspaltung aus dem STAUDINGER-Addukt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Wie bei der Darstellung der Liganden mit Tetrahydropentalen-Einheit, ist auch hier der Zerfall des STAUDINGER-Addukts unerwarteterweise<sup>[91]</sup> für *N*-Adamantyl-Derivate deutlich langsamer als für *N*-Dip-substituierte. Dies wird als ein indirekter Hinweis auf die Tautomerisierung des regulären Cp-Phosphazids gewertet. Die chemischen Verschiebungswerte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $> 20\text{ ppm}$ ) würden, unter dieser Annahme, für die Wanderung eines Cp-Protons an das  $\alpha$ -Stickstoffatom des Phosphazids sprechen, wobei die Verbindung **XII** gebildet wird. Gemäß DFT-Rechnungen von GRÜTZMACHER und Mitarbeitern ist das  $\alpha$ -N-Atom in Phosphaziden

\* **Lig4** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NH}_2$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NHAd}$ .



i. d. R. der Ort höchster Elektronendichte innerhalb der PNNN-Einheit.<sup>[97]</sup> Im Vergleich zur Spezies **X** (Schema 15), die als Zwischenstufe bei der Bildung von **L3'-H** auftritt, ist hier die  $\alpha$ -Position durch die Methylsubstituenten am Phosphoratom elektronenreicher und sterisch weniger belastet. Durch die Protonierung des  $\alpha$ -N-Atoms wäre dann der klassische Reaktionspfad über einen nukleophilen Angriff des  $\gamma$ -N-Atoms an dem Phosphoratom inhibiert. Dass dennoch > 40% des Liganden **L10-H** bei dieser Reaktion entstehen, deutet auf eine reversible Protonierung hin. Denkbar wäre als Folgeschritt die Spaltung der relativ labilen  $\alpha$ -N- $\beta$ -N-Bindung, nach der im Anschluss ein Adamantylkation und  $N_2$  eliminiert sowie die Spezies **XIIIb** gebildet wird. Der Cp-Ring profitiert dabei durch eine stärkere aromatische Stabilisierung, was durch die Grenzstruktur **XIIIa** veranschaulicht wird. Das hyperkonjugativ stabilisierte Adamantylkation<sup>[98]</sup> ist gemäß der BREDTSCHEN-Regel nicht in der Lage ein Proton zu eliminieren.<sup>[99]</sup> Obwohl Ausnahmen zu dieser Regel existieren<sup>[100]</sup> kann dies für das Adamantylkation nahezu ausgeschlossen werden, da die dabei entstehenden Adamantene zu den gespanntesten Olefinen überhaupt gehören.<sup>[101]</sup> Ein typisches Reaktionsmuster eines Adamantylkations sind Hydridabstraktionen.<sup>[102]</sup> Z. B. reagiert ein Adamantylkation mit Isopentan unter Bildung von Adamantan und einem *tert*-Amylkation.<sup>[103]</sup> Als Hydriddonor könnte in diesem Fall THF fungieren, dessen H-Atome in  $\alpha$ -Stellung zum Sauerstoffatom für eine Hydridabstraktion, durch die „lone-pair“-Stabilisierung des daraus resultierenden Kations, aktiviert sind. Eine solche Hydridabstraktion stellt z. B. den Initialisierungsschritt zur Polymerisation von THF mittels  $Ph_3C^+$  dar.<sup>[104]</sup> Eine THF-Polymerisation könnte auch bei der hier beobachteten Reaktionskaskade eine Rolle spielen und hätte sich aufgrund der guten Löslichkeit von polymerisiertem THF in etherischen Lösungsmitteln nicht durch die Bildung eines Niederschlags zu erkennen gegeben.<sup>[105]</sup>



**Schema 20:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **Lig4-H<sub>2</sub>**.

Aufgrund der hohen Basizität der im Reaktionsgemisch vorhandenen Spezies **XIIIa/b** und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das gebildete THF-Kation über eine beträchtliche CH-Acidität in  $\beta$ -Position verfügt, wäre die direkte Bildung von **Lig4-H<sub>2</sub>** unter Freisetzung von Dihydrofuran die naheliegendere Option.

Abschließend sei erwähnt, dass die Darstellung des gewünschten Liganden **L10-H** dennoch über einen alternativen Syntheseweg gelungen ist. Für die Beschreibung der Synthese sei an dieser Stelle allerdings auf den Abschnitt phosphoniumverbrückte Cp-Heteroallylsysteme (Kapitel 2.4) verwiesen.

### 5.2.2 Kristallstrukturen der neuen Liganden

Alle vier neuen Liganden konnten *via* Einkristallstrukturanalyse strukturchemisch charakterisiert werden. Die Einkristalle wurden unter folgenden Bedingungen erhalten: **L5-H**,<sup>\*</sup> Hexan, +4°C; <sup>[65]</sup> **L6-H**, Toluol, -30°C; <sup>[65]</sup> **L9-H**, THF, -8°C; <sup>[65]</sup> **L10-H**, Toluol, -30°C. In Tabelle 7 sind neben dem Kristallsystem und der Raumgruppe, relevante Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindungen aufgeführt. In den Abbildungen 4 und 5 finden sich Darstellungen der Molekülstrukturen.

**Tabelle 7:** Kristallsystem, Raumgruppe sowie ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Liganden **L5-H**, **L6-H**, **L9-H** und **L10-H**.

	<b>L5-H</b>	<b>L6-H</b>	<b>L9-H</b> <sup>1</sup>	<b>L10-H</b>
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
P-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>2</sup>	1.800(4)	1.792(6)	1.815(4)	1.786(4)
P-C <sub>Cp(ips)</sub>	1.708(2)	1.728(3)	1.710(2)	1.716(2)
P-N	1.659(2)	1.648(2)	1.651(2)	1.654(2)
N-C	1.448(3)	1.439(3)	1.496(2)	1.477(3)
C <sub>Cp(ips)</sub> -P-N	108.7(1)	109.9(1)	115.9(1)	108.7(1)
C <sub>Cp(ips)</sub> -P-N-C	149.4(2)	136.3(2)	39.7(2)	162.6(2)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>2</sup>	1.40(2)	1.41(2)	1.41(2)	1.41(2)
$\Sigma \angle(N)$ <sup>3</sup>	358(4)	359(4)	356(4)	355(4)

<sup>1</sup> = **L9-H** kristallisiert mit zwei Molekülen THF pro asymmetrischer Einheit; <sup>2</sup> = gemittelter Wert aus den Abständen; <sup>3</sup> = Winkelsummen um das N-Atom.

\* **L5** = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NDip, **L9** = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L10** = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NAd.

Da die relevanten Bindungslängen sich in den unterschiedlichen Liganden nur geringfügig unterscheiden, soll deren Diskussion an dieser Stelle gemeinsam erfolgen. Alle vier Liganden kristallisieren in einer *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur, was mit der in Lösung, aufgrund der charakteristischen NMR-spektroskopischen Befunde, angenommenen Molekülstrukturen übereinstimmt (**L6-H** hat einen geringen prozentualen Anteil der Isomere mir *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran-Struktur, alle anderen liegen als Reinisomere in der *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoran-Struktur vor).

Für alle vier Molekülstrukturen konnten die stickstoffgebundenen Protonen in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert werden. Die Längen der P-C<sub>Cp</sub>-Bindungen liegen zwischen 1.708(2) Å und 1.728(3) Å. Sie besitzen damit einen signifikanten Doppelbindungsanteil und liegen im typischen Bereich von P-C-Bindungslängen resonanzstabilisierter *P*-Ylide (z. B. RAMIREZ-Ylid Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>: d(P-C<sub>Ylid</sub>) = 1.718(2) Å;<sup>[106]</sup> (*i*Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(Flu)Cl: d(P-C<sub>Ylid</sub>) = 1.698(7) Å).<sup>[107]</sup> Die Bindungen vom Phosphoratom zu den Kohlenstoffatomen der Phenyl- bzw. Methylsubstituenten sind in jedem der vier Ligandensysteme annähernd äquivalent, weswegen Mittelwerte diskutiert werden können. Bei allen vier Liganden liegen die Bindungsabstände mit d(P-C<sub>Me,Ph</sub>) = 1.786(4)-1.815(4) Å in dem zu erwartenden Bereich für P-C-Einfachbindungen (Ph<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>: d(P-C<sub>Ph</sub>) = 1.802(2)-1.808(2) Å).<sup>[106]</sup>

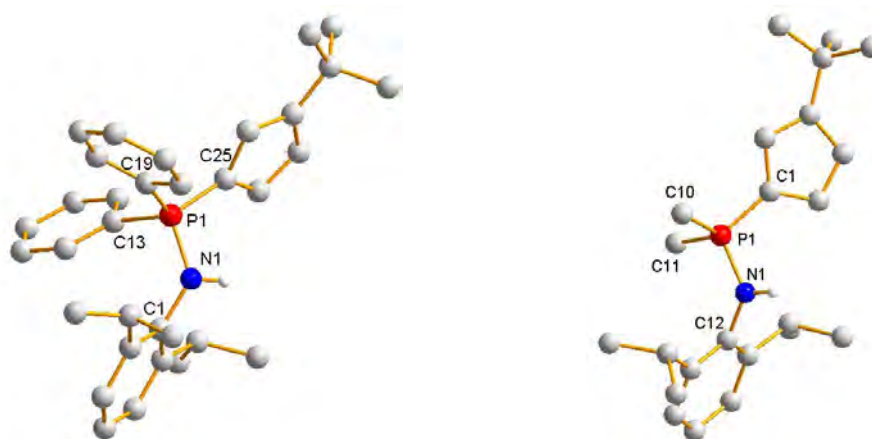


Abbildung 4: Molekülstrukturen von **L5-H** (links) und **L6-H** (rechts).

Die P-N-Bindungslängen variieren zwischen 1.648(2) Å und 1.659(2) Å. Diese sind kürzer als übliche P-N-Einfachbindungen (d(P-N) = 1.78 Å),<sup>[108]</sup> allerdings auch deutlich länger als die entsprechenden Bindungslängen in klassischen Iminophosphoran-Strukturen (PhN=PPh<sub>3</sub>: d(P-N) = 1.602(3) Å;<sup>[109]</sup> (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=PPh<sub>3</sub>: d(P-N) = 1.553(2) Å;<sup>[110]</sup> *t*BuN=PPh<sub>3</sub>: 1.543(2) Å).<sup>[111]</sup> Die Bindungslängen sind in etwa vergleichbar mit denen, die in Aminophosphoniumsalzen ([Ph<sub>3</sub>P{NMe(*t*Bu)}]I: d(P-N) = 1.646(3) Å;<sup>[111]</sup> oder Phosphiniminen(V) (*t*Bu<sub>3</sub>P=NH: d(P-N) = 1.652(1) Å)<sup>[112]</sup> gefunden werden.

Die in den Liganden gefundenen vergleichbaren P-N-Bindungsabstände zu Verbindungen mit hoher positiver Ladungsdichte am Phosphoratom wie z. B. den Aminophosphoniumsalzen kann auf einen hohen Anteil der zwitterionischen Grenzstruktur Cp<sup>-</sup>P<sup>+</sup>R<sub>2</sub>NHR, zurückgeführt werden. DFT-Rechnungen an Cyclopentadienyliden-phosphoranen haben unlängst gezeigt, dass zwischen der Cp-Einheit und dem Phosphoratom eine signifikante Ladungstrennung

erfolgt.<sup>[113]</sup> Je nach Berechnungsmethode wurden in der Verbindung  $C_5H_4PPh_2Me$  positive Ladungsbeträge zwischen 0.4-0.7 am Phosphoratom gefunden.<sup>[114]</sup> Die Winkelsumme um das Stickstoffatom ist bei allen Liganden sehr nahe bei  $360^\circ$  (**L5-H**:  $358(4)^\circ$ ; **L6-H**:  $359(4)^\circ$ , **L9-H**:  $356(4)^\circ$ , **L10-H**:  $355(4)^\circ$ ), wodurch der  $sp^2$ -Charakter des Stickstoffatoms bewiesen wird. Die Längen der C-C-Bindungen innerhalb des Cp-Rings weichen jeweils um maximal  $0.04(1) \text{ \AA}$  (**L5-H**),  $0.04(1) \text{ \AA}$  (**L6-H**),  $0.05(1) \text{ \AA}$  (**L9-H**) und  $0.05(1) \text{ \AA}$  (**L10-H**) voneinander ab. Die mittleren C-C-Bindungslängen im Cp-Ring betragen  $1.40(2) \text{ \AA}$  für **L5-H** sowie  $1.41(2) \text{ \AA}$  für die Liganden **L6-H**, **L9-H** und **L10-H**. Die Abstände liegen zwischen üblichen Werten für C-C-Einfach- und Doppelbindungen ( $1.34 \text{ \AA}$  bzw.  $1.54 \text{ \AA}$ ).<sup>[115]</sup> Sowohl die geringen C-C-Bindungslängendifferenzen als auch die mittleren Bindungslängen zeigen einen hohen aromatischen Charakter der Cp-Einheit. Die bisher im eigenen Arbeitskreis kristallographisch bestimmten Molekülstrukturen mit dem jeweils betreffenden CpPN-Ligandensystem ohne die *tert*-Butyl-Gruppe zeigen hinsichtlich der Bindungslängen keine signifikanten Abweichungen.<sup>[55,75,87]</sup>

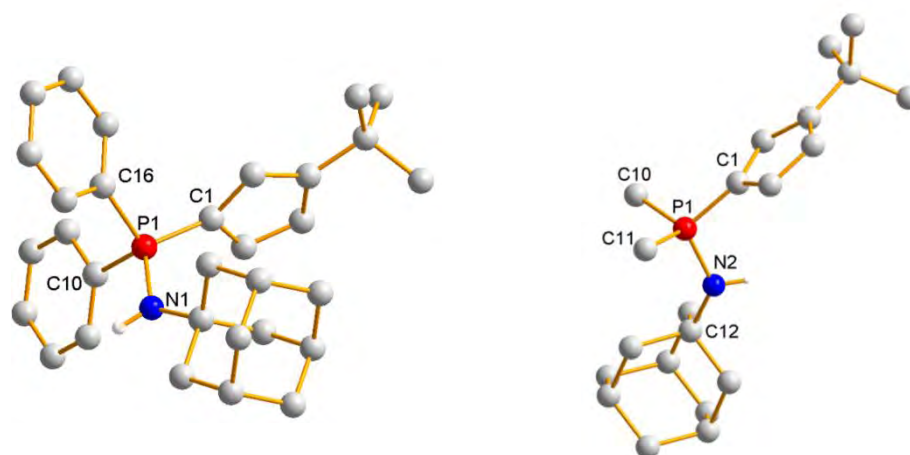


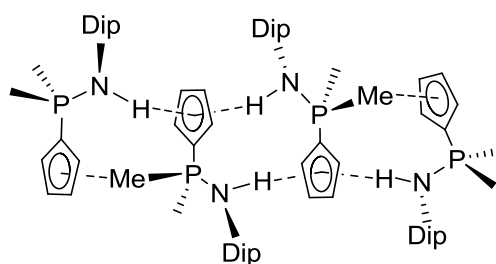
Abbildung 5: Molekülstrukturen von **L9-H** (links) und **L10-H** (rechts).

Wie in den Strukturen von **L1-H** und **L4-H** bereits beobachtet, steht auch in **L5-H** und **L6-H** die P-N-Bindung fast senkrecht zur Ebene des aromatischen Rings des Dip-Substituenten (**L5-H**:  $\angle(\text{Ebene}_{Ar}-\text{Ebene}_{Ar(ipso)-P-N}) = 87.0(2)^\circ$ , **L6-H**:  $\angle(\text{Ebene}_{Ar}-\text{Ebene}_{Ar(ipso)-P-N}) = 89.2(2)^\circ$ ). Dadurch ist das am Stickstoffatom befindliche „*lone-pair*“ nicht mit dem aromatischen System konjugiert, woraus im Vergleich zu  $Ph_3P=NPh$  ( $pK_S = 8.40$  ( $H_2O$ ))<sup>[116]</sup> eine deutlich höhere Basizität der Phosphazenen-Baugruppe resultiert.

Da die Bindungswinkel in hohem Maße von der Konformation des Moleküls abhängig sind und diese wiederum sehr stark von Packungseffekten beeinflusst werden, sind hier zum Teil signifikante Abweichungen zwischen den Liganden vorhanden. Die bisher kristallographisch beschriebenen CpPN-Systeme mit Aminophosphoran-Struktur zeigen sehr ausgeprägte und strukturell vielseitige Packungseffekte, die in der Dissertation von PETROV beschrieben wurden.<sup>[55]</sup> Die CpPN-Liganden  $C_5H_4PPh_2NHR$  ( $R = \text{Dip}$  oder  $\text{Ad}$ ), mit geringem sterischen Anspruch an der Cp-Gruppierung, zeichnen sich durch die Bildung dimerer Einheiten aus, in

\* **L5** =  $Cp^{tBu}PPh_2NDip$ , **L6** =  $Cp^{tBu}PMe_2NDip$ , **L9** =  $Cp^{tBu}PPh_2NAd$ , **L10** =  $Cp^{tBu}PMe_2NAd$ .

denen in einer „*head-to-tail*“-Anordnung jeweils der Cp-Ring mit dem Proton der NH-Funktionalität eine „*edge-to-face*“-NH/ $\pi$ -Wechselwirkung eingeht. Während für die Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip (**L1-H**) das stickstoffgebundene Proton in Richtung des Cp-Zentrums ausgerichtet ist, findet die dominierende Wechselwirkung in C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHAd zwischen dem *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom und der NH-Funktionalität statt. In C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip (**L1-H**) sind die dimeren Einheiten zusätzlich über „*edge-to-face*“-Wechselwirkungen<sup>[117]</sup> zwischen jeweils dem Zentroid einer Cp-Einheit und einem Phenyl-Rest (Ph-H) mit den Gegenstücken eines benachbarten Moleküls verknüpft, welches selber wieder Teil einer dimeren Einheit ist. In C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHDip (**L4-H**) finden sich sogar tetramere Einheiten bei denen in einer „*head-to-tail*“-Anordnung „*edge-to-face*“-Wechselwirkungen sowohl zwischen den Cp-Einheiten und NH-Funktionalitäten als auch zwischen den Cp-Einheiten und PCH-Gruppen existieren (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Tetramere Einheiten in der Kristallpackung der Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHDip.<sup>[55, 75]</sup>

Vergleichbare „*edge-to-face*“-CH/ $\pi$ -Wechselwirkungen, die auch als HERRINGBONE-<sup>[118]</sup> Strukturmotiv bezeichnet werden, wurden kürzlich von BROWNIE *et al.*<sup>[114]</sup> in Cyclopentadienyliden-phosphanen beschrieben. Dort wurde am Beispiel der Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMePh<sub>2</sub> eine Kolumnarstruktur gefunden, die durch die Wechselwirkung von Cp-Einheiten mit CH-Gruppen der aromatischen Phenylreste zustande kommt. Eine Wechselwirkung zwischen PCH-Einheit und Cp-Ring, die zu einer zickzackförmigen Kettenstruktur führt, findet sich auch in der Kristallpackung von C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHAd (**L2-H**) wieder. Diese Verbindung ist ein Paradebeispiel dafür, dass PCH $\cdots$ Cp<sub>(zentroid)</sub>-Wechselwirkungen aufgrund der besseren sterischen Zugänglichkeit der PMe<sub>2</sub>-Gruppen gegenüber NH $\cdots$ Cp<sub>(zentroid)</sub>-Wechselwirkungen bei Liganden mit zusätzlich alkylsubstituierten Cp-Einheiten bevorzugt ausgebildet werden. In der Konsequenz wurde auch in keiner der Kristallpackungen der neuen Molekülstrukturen von **L5-H**, **L6-H**, **L9-H** und **L10-H**\* eine NH $\cdots$ Cp<sub>(zentroid)</sub>-Wechselwirkung gefunden. Für jeden einzelnen Liganden wurde ein neues, individuelles Strukturmuster identifiziert.

Da von PETROV im Rahmen seiner Dissertation die intermolekularen NH $\cdots$ C- und CH $\cdots$ C-Abstände in Kristallpackungen auf Basis der N $\cdots$ C- bzw. C $\cdots$ C-Abstände diskutiert wurden, soll sich hier dieser Methodik angepasst werden, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.<sup>[119]</sup> Üblicherweise kann dann von einer Wechselwirkung im Sinne einer Wasserstoffbrückenbindung ausgegangen werden, wenn der in der Kristallstruktur gefundene Abstand zwischen den beteiligten Kohlenstoffatomen bzw. Kohlenstoff- und

\* **L5** = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NDip, **L9** = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L10** = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NAd.

Stickstoffatomen  $X\cdots C$  ( $X = \text{CH}$  oder  $\text{NH}$ ) kleiner ist als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der betreffenden Atome ( $\text{N}\cdots\text{C} < 3.25 \text{ \AA}$ ;  $\text{C}\cdots\text{C} < 3.40 \text{ \AA}$ ).<sup>[120]</sup> Die meisten der im folgenden Abschnitt diskutierten intermolekularen  $X\cdots C$ -Abstände in Kristallpackungen von CpPN-Liganden sind etwas größer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten Atome. Diese Tendenz ist für  $\text{CH}\cdots\text{C}(\pi)$ -Wechselwirkungen in der Literatur beschrieben worden. Nach HARDER<sup>[121]</sup> können gerade  $\text{CH}\cdots\text{Cp}(\pi)$ -Wechselwirkungen Abstände aufweisen, die deutlich über der Summe der betreffenden VAN-DER-WAALS-Radien liegen und trotzdem alle typischen Charakteristika von Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen.

**L10-H** ähnelt der Struktur von  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  (**L2-H**) in der Art der intermolekularen Wechselwirkung zwischen PCH-Einheit und Cp-Ring (Abbildung 7, links). Allerdings werden bei **L10-H** keine zickzackförmigen Endlos-Ketten gebildet, sondern jeweils zwei Moleküle ordnen sich in einer „head-to-tail“-Anordnung zu einer dimeren Einheit zusammen. Der Abstand von dem phosphorgebundenen Kohlenstoffatom zum Cp(zentroid) des Nachbarmoleküls beträgt  $3.615(2) \text{ \AA}$  (vgl.  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\cdots\text{HCP}) = 3.430(2) \text{ \AA}$  in  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  [**L2-H**]).

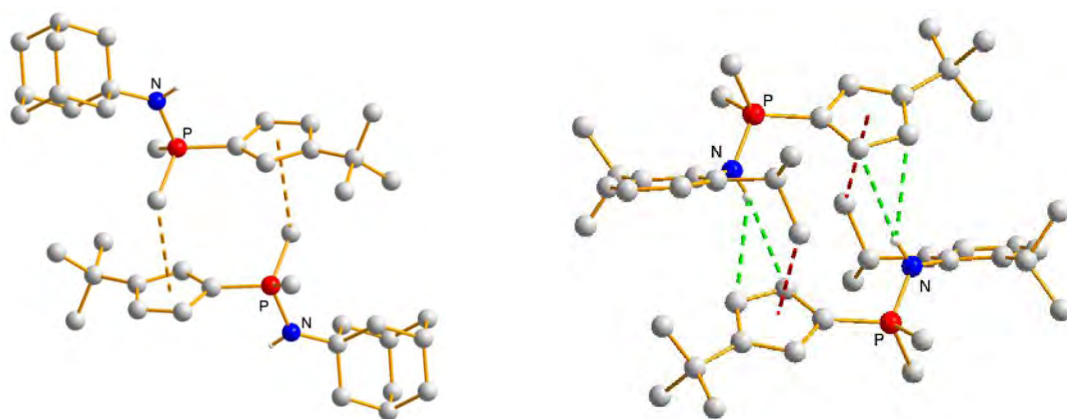


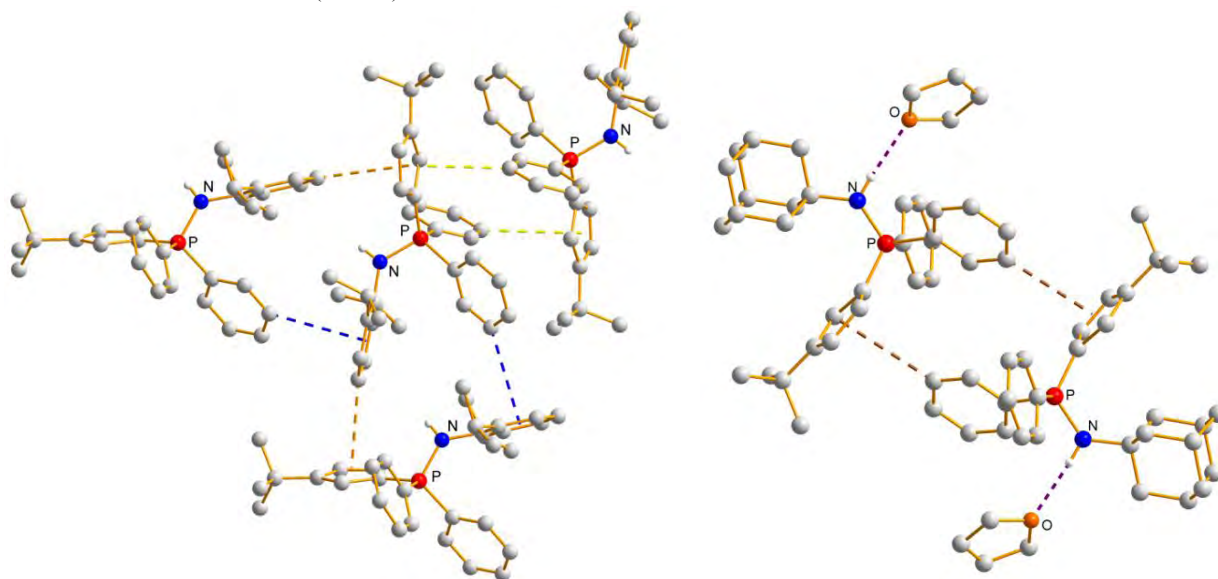
Abbildung 7: Kristallpackungen in **L10-H** (links) und **L6-H** (rechts).

In **L6-H**\* findet sich eine für CpPN-Liganden erstmalig gefundene Art der intermolekularen Wechselwirkung zwischen einer  $\text{HC}_{\text{Dip}}$ -Funktionalität ( $\text{HC}_{\text{Dip}} = \text{H}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_{\text{Dip}}$ ) und dem Cp-Ring eines Nachbarmoleküls, wiederum im Rahmen einer „head-to-tail“-verknüpften dimeren Einheit ( $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\cdots\text{H}-\text{C}_{\text{Dip}}) = 3.500(3) \text{ \AA}$ ) (Abbildung 7 (rechts), rot). Zusätzlich findet eine schwache H-Brückenwechselwirkung zwischen der NH-Funktion und den beiden Kohlenstoffatomen des Cp-Rings in 2- und 3-Position statt, die sich in sehr kurzen  $d(\text{N}\cdots\text{C}_{\text{Cp}})$ -Abständen von  $3.445(4)$  und  $3.383(3) \text{ \AA}$  widerspiegelt (Abbildung 7 (rechts), grün).

Die Kristallpackung von **L5-H** (Abbildung 8, links) ist dadurch gekennzeichnet, dass jedes Molekül über insgesamt sechs „edge-to-face“- $\text{CH}/\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[117]</sup> mit drei Nachbarmolekülen in einer dreidimensionalen Gerüststruktur verknüpft ist. Als Struktur motive tauchen drei verschiedene Arten von intermolekularen „edge-to-face“-

\* **L5** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L9** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Wechselwirkungen auf:  $\text{Cp} \cdots \text{H}-\text{C}_{\text{Ph}}$  (Abbildung 8 (links), gelb),  $\text{Cp} \cdots \text{H}-\text{C}_{\text{Dip}}$  (Abbildung 8 (links), orange) und  $\text{Dip}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{H}-\text{C}_{\text{Ph}}$  (Abbildung 8 (links), blau).



**Abbildung 8: links:** Kristallpackung von **L5-H** (Bindungslängen:  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Ph}}) = 3.428(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Dip}}) = 3.526(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cp}_{(\text{zentroid})}) = 3.577(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Dip}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Ph}}) = 3.583(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Dip}} \cdots \text{Cp}_{(\text{zentroid})}) = 3.526(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Ph}} \cdots \text{Dip}_{(\text{zentroid})}) = 3.583(3) \text{ \AA}$  (fettgedruckt sind die Atome der jeweils zentralen Moleküleinheiten); **rechts:** Kristallpackung von **L9-H** (Bindungslängen:  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Ph}}) = 3.511(2) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{N}-\text{O}) = 3.014(2) \text{ \AA}$ ).

**L9-H**<sup>\*</sup> ist der erste CpPN-Ligand überhaupt, der aus einem stark koordinierenden Lösungsmittel (THF) kristallisiert wurde. In Folge dessen wird hier eine bisher für CpPN-Systeme unbeschriebene Kristallpackung gefunden (Abbildung 8 (rechts)), in der über T-förmige „edge-to-face“-CH/ $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einer Phenyl-CH-Einheit und dem  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}$  des Nachbarmoleküls zwei Moleküle in dimeren Einheiten verknüpft sind (Abbildung 8 (rechts), braun). Die NH-Funktionalitäten sind durch H-Brückenbindungen an THF-Moleküle abgesättigt (Abbildung 8 (rechts), violett). Die relativ starke H-Brücke, die sich in einem Abstand  $d(\text{N}-\text{O})$  von  $3.014(2) \text{ \AA}$  ausweist (Summe der VAN-DER-WAALS-Radien  $= 3.07 \text{ \AA}$ ),<sup>[120]</sup> führt zu einer deutlichen Vergrößerung des  $\angle(\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}-\text{P}-\text{N})$ -Winkels. Dieser ist mit  $\angle(\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}-\text{P}-\text{N}) = 115.9(1)^\circ$  gegenüber dem idealen Tetraederwinkel ( $109.47^\circ$ ),<sup>[122]</sup> der in guter Näherung von den Liganden **L5-H**, **L6-H** und **L10-H** mit  $108.7$ - $109.9^\circ$  eingehalten wird, deutlich aufgeweitet. Die starke Wasserstoffbrückenbindung erklärt auch die annähernde *gauche*-Konformation zwischen der  $\text{Cp}^{\text{tBu}}$ -Einheit und dem Adamantyl-Rest (Torsionswinkel  $\angle(\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}-\text{P}-\text{N}-\text{C}) = 39.7(2)^\circ$ ), durch die eine sterisch ungünstige Konstellation aufgrund räumlicher Nähe des wasserstoffbrückengebundenen THF-Moleküls zu der  $\text{Cp}^{\text{tBu}}$ -Einheit unterbunden wird.

In den Liganden **L5-H** und **L10-H** sind  $\text{Cp}^{\text{tBu}}$ -Einheit und Adamantyl-Rest annähernd *anti*-periplanar zueinander angeordnet ( $\angle(\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}-\text{P}-\text{N}-\text{C}) = 149.4^\circ$  und  $162.6^\circ$ ), während in **L6-H**

\* **L5** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L9** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .



durch die ungewöhnliche einseitige Wechselwirkung von  $\text{Cp}^{t\text{Bu}}$  mit je einer DipC-H-Funktionalität der Torsionswinkel  $\angle(\text{C}_{\text{Cp(ipso)}}\text{-P-N-C})$  mit  $136.3(2)^\circ$  deutlich verkleinert ist.

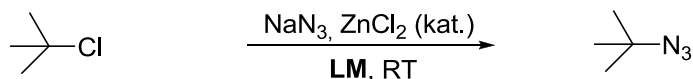
## 6 Reaktionen von Cyclopentadienylphosphenen mit *tert*-Butylazid

### 6.1 Azidsynthese

Organische Azide werden allgemein als explosionsgefährlich und schwer handhabbar eingestuft, wenn der Quotient ((Anzahl N-Atome + Anzahl O-Atome)/Anzahl C-Atome) kleiner als 3 ist.<sup>[123]</sup> Eine weitere empirische untere Grenze der Explosivität für kovalente Azide wird häufig bei einem Gehalt ab 25 Gew.-% Azidstickstoff angegeben.<sup>[124]</sup> *tert*-Butylazid ist nach beiden Einstufungskriterien als explosionsgefährlich einzustufen. Allerdings ist in der Fachliteratur kein Fall dokumentiert, bei dem es bei der Verwendung oder der Darstellung von *tert*-Butylazid zu Unfällen gekommen ist. Die Substanz wird in der Literatur bei  $79^\circ\text{C}$  unter Normdruck zu Reinigungszwecken destilliert<sup>[125]</sup> und im 80 g Maßstab synthetisiert.<sup>[126]</sup> Die  $\text{N}_2$ -Abspaltungstemperatur von *tert*-Butylazid liegt mit 720 K ebenfalls relativ hoch.<sup>[127]</sup> Zu beachten ist allerdings, dass die  $\text{N}_2$ -Abspaltung bei organischen Aziden nicht nur thermisch, sondern auch mechanisch, photolytisch und chemisch ausgelöst werden kann, so dass selbst bei vermeintlich sicher handhabbaren Aziden ohne offensichtliche Ursache Detonationen mit beträchtlicher Brisanz auftreten können.<sup>[124]</sup> Wichtige Aspekte, die beim Umgang mit  $t\text{BuN}_3$  beachtet werden sollten, sind demnach: 1) Verwenden von sauberen Lösungsmitteln, Edukten und Gerätschaften; 2) Umgang mit verdünnten Lösungen; 3) Vermeiden von intensiver Lichteinstrahlung; 4) Vermeidung hoher Temperaturen; 4) Verwenden von Teflon bzw. neuwertigen Glasgeräten ohne sichtbare Ätz- oder Kratzspuren; 5) Beachten von Sicherheitsmaßnahmen. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte sollte ein sicherer Umgang mit dieser Substanz problemlos möglich sein.

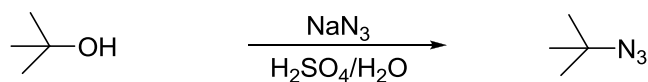
Verschiedene Synthesemethoden zu Darstellung von  $t\text{BuN}_3$  sind in der Literatur beschrieben.<sup>[128]</sup> Während die Synthese von primären und sekundären Aziden normalerweise recht problemlos über nukleophile Substitutionsreaktionen gelingt,<sup>[129]</sup> ist diese Methode kein gut geeigneter Zugangsweg zu tertiären Aziden. Für tertiäre Azide sind allgemein etablierte Methoden die Darstellung von  $\text{HN}_3$  und „*in situ*“ Addition an Olefine,<sup>[130]</sup> oder die direkte Umsetzung mit tertiären Alkoholen.<sup>[131]</sup> Insbesondere die Synthese von  $t\text{BuN}_3$  stellte sich allerdings als besonders schwierig heraus und ging oft einher mit unvollständigen Umsetzungen und der Bildung von Nebenprodukten.<sup>[132]</sup> MILLER beschreibt eine sehr milde und breit anwendbare Syntheseroute zu *tert*-Butylazid.<sup>[133]</sup> Sie basiert auf einer LEWIS-säurekatalysierten  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion von Natriumazid mit *tert*-Butylchlorid in Kohlenstoffdisulfid als Lösungsmittel. Die Reaktion verläuft gemäß MILLER sehr langsam (10-100 h) aber mit einer hohen Selektivität und sehr guten Ausbeuten zum gewünschten Produkt.





**Schema 21:** Darstellung von *tert*-Butylazid ausgehend von *tert*-Butylchlorid; **LM** = Mesitylen, Toluol, 1,2-Dichlorbenzol.

Da Kohlenstoffdisulfid ein toxikologisch bedenkliches Lösungsmittel darstellt und eine spätere Abtrennung vom Azid aufgrund des niedrigen Siedepunktes erschwert ist, wurde als Lösungsmittel im Rahmen dieser Arbeit anstelle dessen Mesitylen verwendet (Schema 21). Nach 7-tägigem Rühren bei RT wurden flüchtige Bestandteile im Feinvakuum umkondensiert. Das Kondensat wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass das gewünschte Produkt in 80%iger Reinheit vorlag. Daneben waren gemäß Integralanteil im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum etwa 5% nicht umgesetztes Edukt sowie etwa 10% *tert*-Butanol enthalten. Die Bildung von *tert*-Butanol wird auf die Reaktionsführung in einem Lösungsmittel mit Restwassergehalt zurückgeführt, da das Lösungsmittel vorher nicht getrocknet wurde. Aufgrund der Verfügbarkeit von trockenem Toluol wurde die Reaktion zunächst in diesem Lösungsmittel unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes nach siebentägiger Reaktionszeit zeigte sich, dass zwar kein *tert*-Butanol entstanden, allerdings die Umsetzung zum gewünschten Produkt erst zu 57% abgeschlossen war. Das zeigt, dass Wasserspuren offensichtlich einen reaktionsbeschleunigenden Effekt auf diese Reaktion bewirken. SEIFERLING und Mitarbeiter<sup>[134]</sup> beschrieben die Synthese von *tert*-Butylazid über den gleichen Syntheseweg unter Verwendung von trockenem 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel. Nach 30-tägigem Rühren wurde gemäß der Literaturvorschrift das gewünschte Produkt durch Umkondensation in hoher Reinheit isoliert. Auf gleiche Weise wurde beim nächsten Syntheseversuch verfahren, wobei sich beim Versuch der Reproduktion dieser Vorschrift zeigte, dass die Reaktion nach 30 d noch immer nicht vollständig abgeschlossen war. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kondensats fanden sich neben geringen Mengen Edukts und *tert*-Butanols (je  $\sim 5\%$  Integralanteil) zusätzlich signifikante Anteile einer weiteren Verunreinigung ( $>20\%$ ), die nicht weiter zugeordnet werden konnte. GOERLICH *et al.*<sup>[135]</sup> beschreiben die Synthese von *t*BuN<sub>3</sub> ebenfalls ausgehend von *t*BuCl *via* Umsetzung mit NaN<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> und SnCl<sub>4</sub> in DMF. Nach 14-tägigem Rühren und anschließender fraktionierter Destillation werden Ausbeuten von etwa 40% beschrieben. Diese Synthesemethode ist geprägt durch hohen zeitlichen Aufwand und hohe thermische Belastung des Azids bei nur mäßigen Ausbeuten, weswegen auf eine versuchte Darstellung über diesen Weg verzichtet wurde. BOTTARO *et al.*<sup>[126]</sup> beschrieben 1997 die Synthese von hochreinem *tert*-Butylazid im 80 g Maßstab über die Umsetzung von *tert*-Butanol mit Natriumazid in halbkonzentrierter Schwefelsäure. Diese Prozedur wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit auch erfolgreich auf Ansatzgrößen von 3-10 g, bezogen auf dargestelltes *tert*-Butylazid, übertragen.



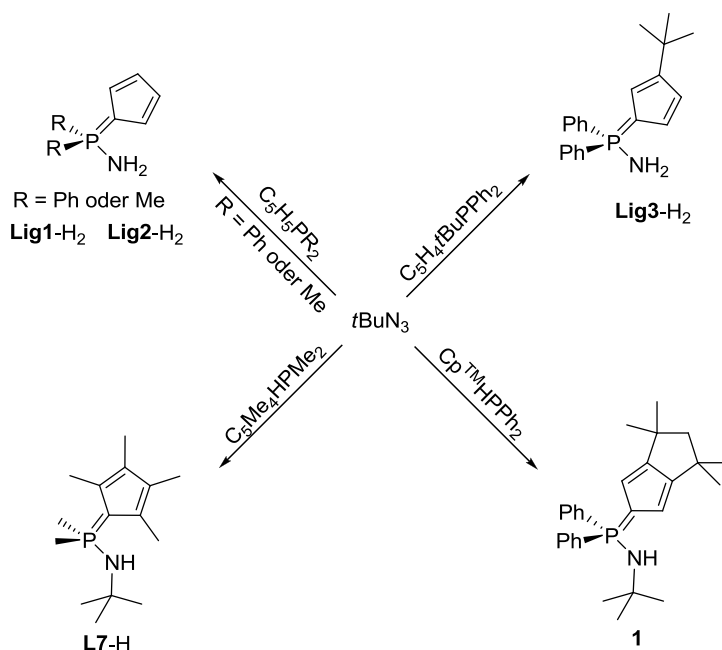
**Schema 22:** Darstellung von *tert*-Butylazid ausgehend von *tert*-Butanol.

Dabei wurden nur geringe Modifikationen der Literaturvorschrift durchgeführt und hochreines *tert*-Butylazid in guten Ausbeuten (69%) erhalten. Es soll allerdings nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei dieser Reaktionsführung beträchtliche Mengen  $\text{HN}_3$  gebildet werden, weswegen unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen gearbeitet werden sollte. Stickstoffwasserstoffsäure ist leichtflüchtig (Sdp. 310 K), hochgiftig und außerordentlich explosiv bei Konzentrationen  $> 20\%$  (Massenprozent).<sup>[124]</sup>

## 6.2 Mechanistische Studien zur *iso*-Buteneliminierung

Cyclopentadienylphosphazen-Ligandensysteme mit stickstoffgebundem *t*Bu-Rest sind, aufgrund ihrer geringen Anzahl an Signalsätzen in den NMR-Spektren, sehr gut geeignete Kandidaten für die spätere Synthese kompliziert aufgebauter Komplexmoleküle. So wird für den *tert*-Butyl-Rest im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal sowie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur zwei Signale detektiert. Zum Vergleich: Der Adamantyl-Rest zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR- sowie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jeweils vier Signale und kann damit die Auswertung von kompliziert aufgebauten Molekülen sehr erschweren, wohingegen die strukturellen Eigenschaften der Verbindung beim Austausch eines Adamantyl- gegen einen *tert*-Butyl-Rest i. d. R. nur minimal verändert werden.

PETROV<sup>[55]</sup> erhielt im Rahmen seiner Doktorarbeit bei der Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2$  mit  $t\text{BuN}_3$  ein unerwartetes Ergebnis. Als Produkt dieser Umsetzung isolierte er das *iso*-Buten- und  $\text{N}_2$ -Eliminierungsprodukt  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NH}_2$ . Hingegen bei der Umsetzung von  $t\text{BuN}_3$  mit dem sterisch deutlich anspruchsvolleren Cp-Phosphin  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPh}_2$  gelangte er zu dem Produkt einer regulären STAUDINGER-Reaktion  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NH}t\text{Bu}$  **1** (wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht synthetisiert).

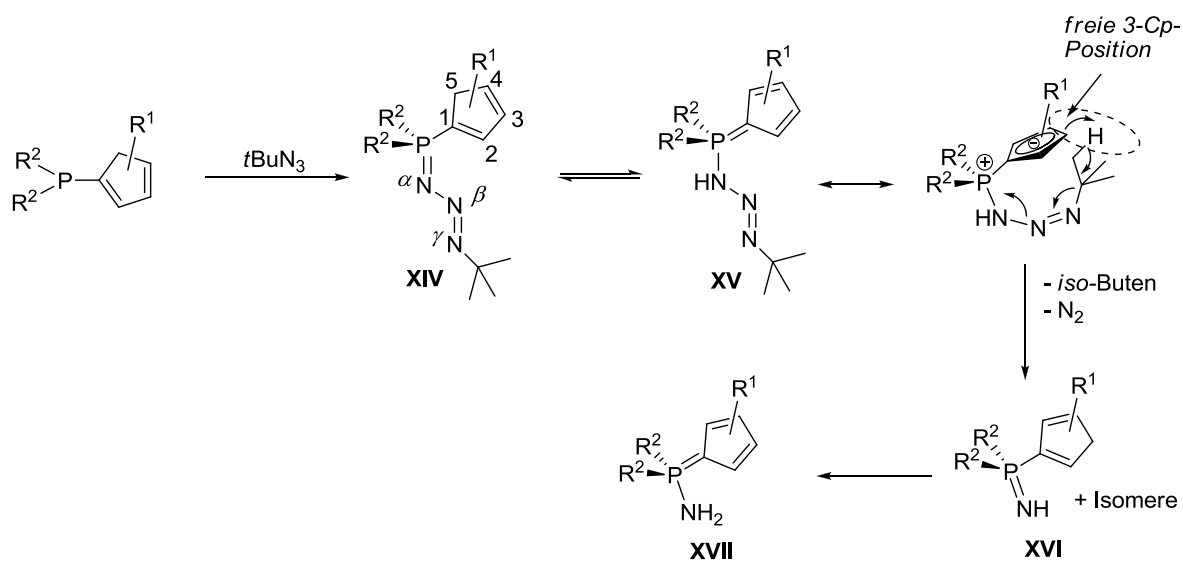


**Schema 23:** Reaktivitätsmuster von  $t\text{BuN}_3$  gegenüber verschiedenen Cyclopentadienylphosphinen.

Eine ähnliche *iso*-Buteneliminierung wurde auch von SCHMIDBAUR<sup>[136]</sup> bei der thermischen Zersetzung von *tert*-Butylmethylphosphinmethylenen  $t\text{Bu}_{3-n}\text{Me}_n\text{P}=\text{CH}_2$  beobachtet. Er stellte fest, dass die Thermostabilität der *tert*-Butylmethylphosphinmethylen mit höherem Substitutionsgrad der Methyl- durch *tert*-Butylgruppen massiv abnimmt. So zerfällt Tri(*tert*-butyl)phosphinmethylen schon bei Raumtemperatur unter reduktiver *iso*-Buteneliminierung zu Di(*tert*-butyl)methylphosphin. Bei Di(*tert*-butyl)methylphosphin-methylen findet erst bei 80°C eine *iso*-Buteneliminierung statt und (*tert*-Butyl)dimethylphosphinmethylen ist thermisch weitaus belastbarer.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollte das Reaktivitätsmuster von  $t\text{BuN}_3$  gegenüber einer Reihe verschiedener Cyclopentadienylphosphine untersucht werden. Alle Reaktionen wurden in dem für reguläre STAUDINGER-Reaktionen von Cyclopentadienylphosphinen etablierten Lösungsmittel THF bei 0°C durchgeführt. Es wurde bei allen Reaktionen selektiv ein Produkt gebildet, welches jeweils vollständig charakterisiert werden konnte. Die erzielten Ergebnisse sind dem Schema 23 zu entnehmen.

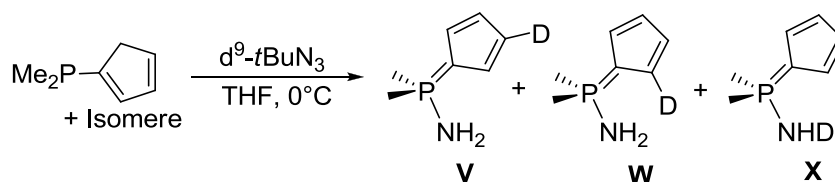
Zunächst einmal bleibt festzuhalten, dass die Umsetzungen von  $t\text{BuN}_3$  mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PR}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  oder  $\text{Me}$ ) unabhängig von der Substitution am Phosphoratom zum *iso*-Buteneliminierungsprodukt führten. Bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes der Umsetzung von  $t\text{BuN}_3$  mit  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$  wurde der Trend bestätigt, dass bei der Reaktion mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylphosphinen reguläre STAUDINGER-Produkte erhalten werden. Ein sehr interessantes Resultat wird bei der Umsetzung von  $t\text{BuN}_3$  mit dem ebenfalls sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylphosphin  $\text{C}_5\text{H}_4t\text{BuPPh}_2$  beobachtet. Als Produkt wird hier ebenfalls selektiv das *iso*-Buteneliminierungsprodukt erhalten. Entscheidend für oder wider der *iso*-Buteneliminierung scheint demnach nicht der sterische Anspruch der Cp-Einheit, sondern das Vorhandensein einer unsubstituierten 3- oder 4-Position am Cp-Ring zu sein. Auf Basis der durchgeführten Reaktionen wurde der in Schema 24 dargestellte Mechanismus postuliert.



**Schema 24:** Postulierter Mechanismus der *iso*-Buteneliminierung bei den Umsetzungen von Cp-Phosphinen mit unsubstituierten 3- oder 4-Cp-Positionen und *tert*-Butylazid.

Dabei reagiert  $t\text{BuN}_3$  zunächst über den üblichen Weg mit dem betreffenden Cyclopentadienylphosphin, wobei das Phosphazid **XIV** gebildet wird. Wie beim postulierten Mechanismus zur Bildung von **Lig4-H<sub>2</sub>** ( $\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{PPh}_2\text{NH}_2$ ; Schema 20, Kapitel 5.2.1) könnte auch hier bereits im Phosphazid eine schnelle Tautomerisierung eintreten, bei der das Proton an das  $\alpha$ -N-Atom wandert und **XV** gebildet wird. In der Konsequenz besäße der Cp-Ring dann eine besonders hohe Elektronendichte und somit auch Basizität. Nach einer Konformationsänderung, bei der die  $t\text{Bu}$ -Gruppe und der Cp-Ring in räumliche Nähe zueinander treten, könnte dann intramolekular ein Proton auf den Cp-Ring übertragen werden, wobei in der Folge *iso*-Buten und Stickstoff eliminiert werden. Ein intramolekularer, konzertierter Mechanismus sollte sowohl kinetisch, wegen der räumlichen Nähe der Reaktivstellen, als auch thermodynamisch gegenüber einem intermolekularen Protonen-Transfer, bei dem reaktive Zwischenstufen auftauchen würden, deutlich bevorzugt sein. Elektronisch sollten mit Ausnahme der *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Position alle restlichen Cp-Kohlenstoffatome eine vergleichbare Elektronendichte aufweisen.<sup>[137]</sup> Aus sterischen Gründen könnte jedoch die 3- bzw. 4-Position gegenüber der 2- bzw. 5-Position bevorzugt sein. Das *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran **XVI** wird dann schnellen [1,5]-prototropen Umlagerungen unterliegen und letztlich irreversibel von der Iminophosphoran-Struktur **XVI** zu der thermodynamisch stabileren Aminophosphoran-Struktur **XVII** tautomerisieren.

Um Hinweise für oder wider den postulierten Mechanismus zu erhalten, wurde ein Deuterierungsexperiment durch Umsetzung von  $\text{d}^9$ - $t\text{BuN}_3$  mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PMe}_2$  durchgeführt (Schema 25). Als Reaktionsprodukt dieser Umsetzung sollte unter der Prämisse, dass der Mechanismus aus Schema 24 zutrifft, eine Mischung der Isomere **V**, **W** und **X** erhalten werden (Schema 25; detaillierte Skizzierung siehe Schema 26).



Schema 25: Deuterierungsexperiment mit  $\text{d}^9$ - $t\text{BuN}_3$ .

Das Reaktionsprodukt der Umsetzung mit  $\text{d}^9$ - $t\text{BuN}_3$ , im Folgenden **Lig2-HD**\* genannt, wurde NMR-spektroskopisch analysiert und mit den Daten der nichdeuterierten Stammverbindung verglichen (Tabelle 8). Bei den Integralen der Stammverbindung **Lig2-H<sub>2</sub>** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fällt bereits auf, dass eine Signaldepression für die Resonanzen der  $\text{NH}_2$ -Protonen und der  $H_{\text{Cp}}$ -Protonen auftritt, die sich darin äußert, dass die erhaltenen Integrale um jeweils 0.19-0.27H zu klein sind. Ein solcher Effekt ist meist die Folge von zu schnellen Pulsfolgen bei der Standard-NMR-Messung (zu klein gewählter Relaxationsdelay), die die unterschiedlichen Relaxationszeiten der beteiligten Kerne nicht berücksichtigt.<sup>[138]</sup> Die Relaxationszeit wiederum hängt von der Distanz zu benachbarten H-Atomen sowie von Austauschreaktionen<sup>[139]</sup> ab, weswegen besonders aromatische sowie acide Protonen zu einem zu kleinen Integral im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neigen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktions-

\* **Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ .

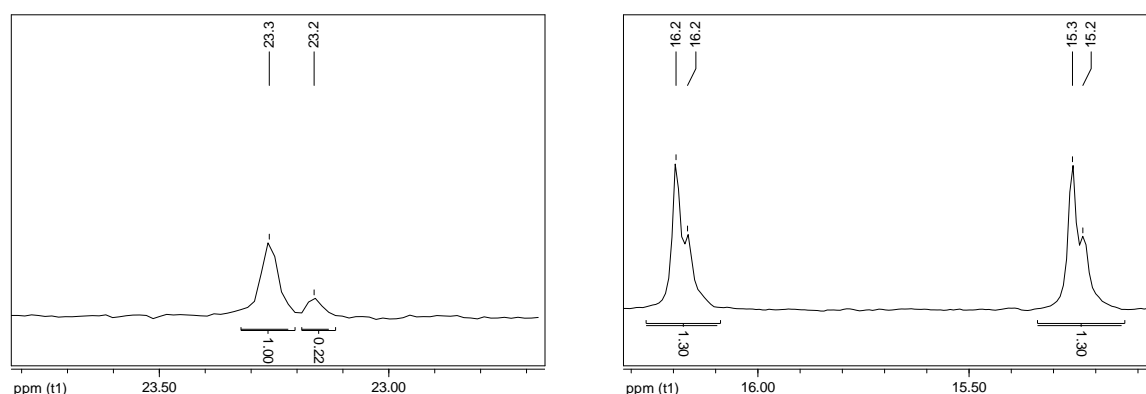
produktes wurden die Signale mit gleicher Multiplizität und chemischer Verschiebung wie für die Verbindung **Lig2-H<sub>2</sub>** erhalten. Einzig die Summe der Integrale für die NH<sub>2</sub>-Protonen und Cp-Protonen ist nochmals deutlich kleiner (insgesamt um 0.82H), wobei alle Signale ähnlich stark abfallen. Dies ist ein erster eindeutiger Hinweis darauf, dass pro Molekül ein Deuteriumatom gebunden ist und dass die Isomere **V**, **W** und **X** in etwa gleichen Konzentrationen vorliegen, wobei das Isomer **X** schwach dominiert. Die Ursache für den Befund, dass die Integraldifferenz etwas kleiner als 1 ist, könnte möglicherweise auf H/D-Austauschreaktionen zwischen der NH(D)-Funktionalität und Kleinstmengen Restwasser aus dem verwendeten NMR-Lösungsmittel zurückzuführen sein.

**Tabelle 8:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Daten (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von **Lig2-H<sub>2</sub>** und **Lig2-HD**.

	PMe <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> /NH(D)	H(D) <sub>Cp(2/5)</sub>	H(D) <sub>Cp(3/4)</sub>
<b>Lig2-H<sub>2</sub></b>	6.00	1.73	1.77	1.81
<b>Lig2-HD</b>	6.00	1.40	1.53	1.56
Integral-Differenz <sup>4</sup>		0.33	0.24	0.25

<sup>4</sup> $\Delta_{\text{H}} = \Sigma(\text{Integrale } \mathbf{Lig2-H_2}) - \Sigma(\text{Integrale } \mathbf{Lig2-HD}) = 0.82$ .

Das Signal für die stickstoffgebundenen H-Atome ist wie in der undeuterierten Verbindung verbreitert. Es wird keinerlei Kopplungsmuster erhalten. Dieses Phänomen ist für primäre Amine intensiv untersucht worden und basiert auf schnellen intermolekularen H-/D-Austauschreaktionen, die in Chloroform üblicherweise beobachtet werden.<sup>[140]</sup> Der gleiche Prozess führt auch zu einem fehlenden Kopplungsmuster im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von phosphorgebundenen NH<sub>2</sub>-Gruppen.<sup>[141]</sup> Solche Austauschreaktionen können oft durch die Verwendung von d<sup>6</sup>-DMSO als NMR-Lösungsmittel vermieden werden.<sup>[142]</sup> In diesem Fall wurde allerdings auch in d<sup>6</sup>-DMSO nur ein breites Signal erhalten. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum werden für **Lig2-HD**\* 2 Signale erhalten, die sich um 0.10 ppm bezüglich der chemischen Verschiebung voneinander unterscheiden ( $\delta_{\text{P}} = 23.16$  (19%), 23.26 (81%); C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) ppm (Abbildung 9, links).

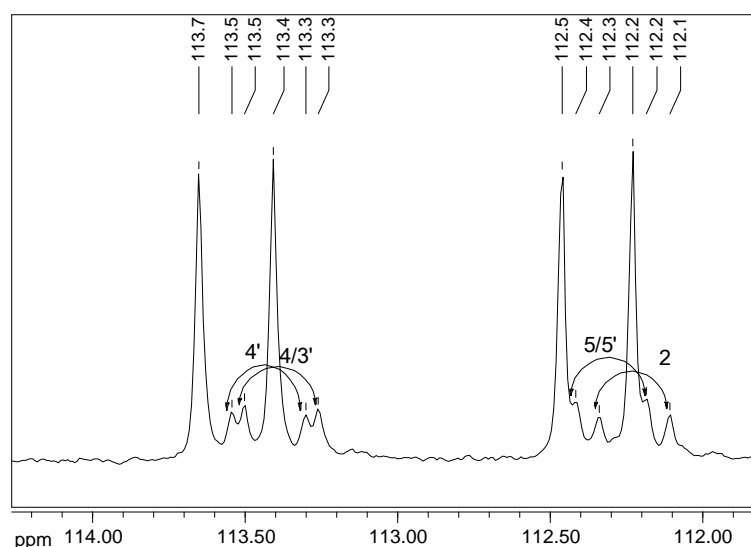


**Abbildung 9:** links: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **Lig2-HD** (125.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); rechts: Ausschnitt aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **Lig2-HD**, indem die Resonanzen für die PMe<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome gefunden werden (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

\* **Lig2** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>N

Gleicher Trend setzt sich auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum fort, wo für die  $\text{PMe}_2$ -Kohlenstoffatome zwei dicht beieinander liegende Dubletts gefunden werden (Abbildung 9, rechts). Das Auftreten mehrerer Signale ist auf die unterschiedliche Lage des Deuteriumatoms in den verschiedenen Spezies **V**, **W** und **X** zurückzuführen. Solche Isotopen-induzierten *Shifts* sind wertvolle Werkzeuge in der Analyse von isotopenmarkierten Molekülen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen.<sup>[143]</sup> Isotopeneffekte werden dabei in der Regel bis über drei Bindungen beobachtet, wobei in konjugierten  $\pi$ -Systemen solche Effekte auch schon bis über 12 Bindungen hinweg detektiert wurden.<sup>[144]</sup> Bisher sind allerdings nur wenige systematische Untersuchungen zu Deuterium-induzierten Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durchgeführt worden. Von SAWADA *et al.* wurde ein Deuterium-Effekt über zwei Bindungen gefunden, der zu einer Hochfeldverschiebung von  $^2\Delta\text{P(D)} = 0.25 \text{ ppm}$  ( $^2\Delta\text{P(D)} = \delta_{\text{p}}(\text{Lig-H}_2) - \delta_{\text{p}}(\text{Lig-HD})$ ) führte.<sup>[145]</sup> LEE *et al.* hingegen fanden für den Deuterium-Effekt über zwei Bindungen ( $^2\Delta\text{P(D)}$ ) sowie über drei Bindungen ( $^3\Delta\text{P(D)}$ ) Tieffeldverschiebungen von 0.0988 bzw. 0.0448 ppm.<sup>[146]</sup> Aufgrund der wenig aussagekräftigen Literaturvergleiche kann auf Basis dieses Isotopen-*Shifts* zunächst keine differenzierte Aussage über die Isomeren-Zusammensetzung von **Lig2**-HD getroffen werden.

Viel besser untersucht und systematisch analysiert wurden Deuterium-induzierte *Shifts* im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.<sup>[147]</sup> Die Ergebnisse der bisher durchgeführten Studien lassen sich wie folgt zusammenfassen: a)  $^1\Delta\text{C(D)} \sim +0.28\text{--}0.38 \text{ ppm}$  ( $=$  Hochfeldverschiebung),  $^1J_{\text{CD}} \sim 24.5 \text{ Hz}$ ; b)  $^2\Delta\text{C(D)} \sim +0.05\text{--}0.12 \text{ ppm}$ ,  $^2J_{\text{CD}} \sim 0.15 \text{ Hz}$ ; c)  $^3\Delta\text{C(D)} \sim +0.10 \text{ bis } -0.06 \text{ ppm}$ ,  $^3J_{\text{CD}}$  ist sehr stark strukturabhängig; d)  $^4\Delta\text{C(D)} \sim +0\text{--}0.007 \text{ ppm}$ . Die im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Cp-Kohlenstoffatome erhaltenen Signale für die Verbindung **Lig2**-HD, mit Ausnahme des Signals für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom, sind in Abbildung 10 dargestellt.



**Abbildung 10:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **Lig2**-HD, Signale der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome ohne *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Auffällig ist zunächst einmal das Auftreten zweier intensitätsstarker Dubletts, welche die gleichen chemischen Verschiebungen wie die Signale für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome in der Stammverbindung **Lig2**- $\text{H}_2$  aufweisen. Bei der zu diesen Signalen zugehörigen Verbindung

handelt es sich offenbar um die Hauptspezies. Da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum insgesamt ein H-Atom zuwenig gefunden wurde und die größte Integraleinbuße die stickstoffgebundenen Protonen betraf, sollte es sich bei der zugehörigen Spezies um das Isomer **X** ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NHD}$ ) handeln.

**Tabelle 9:** Deuterium-induzierte *Shifts* im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

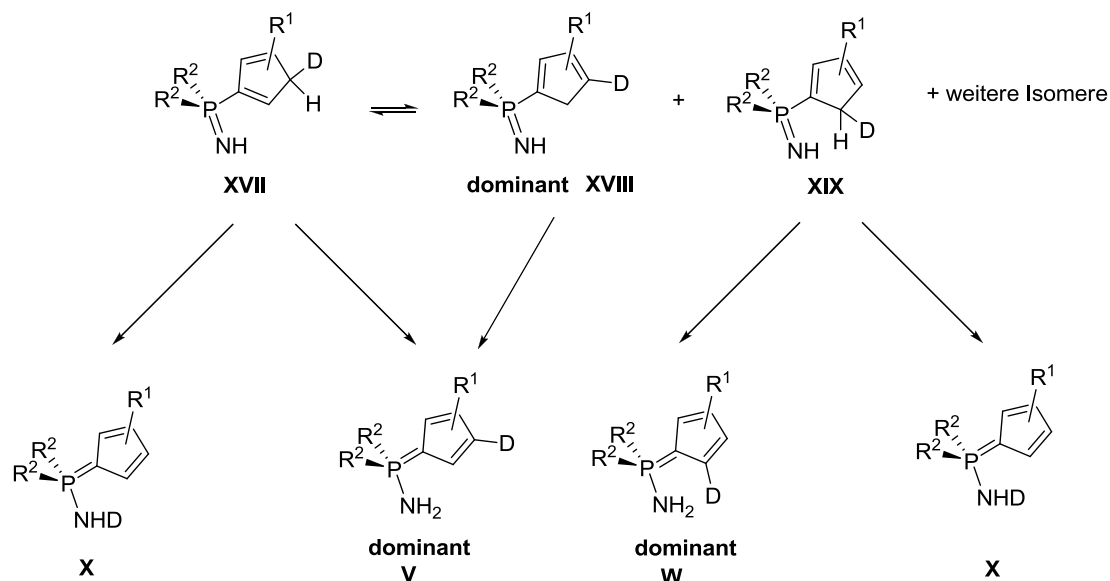
	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\Delta\text{C(D)}/\text{ppm}$	X in ( $^{\text{x}}\Delta\text{C(D)}/\text{ppm}$ )	Isomer V	Isomer W
$\text{C}_{\text{Cp}}(2)$	112.216	0.12	2		
$\text{C}_{\text{Cp}}(5/5,,)$	112.293	0.04	3		
$\text{C}_{\text{Cp}}(4/3,,)$	113.374	0.15	2		
$\text{C}_{\text{Cp}}(4,,)$	113.414	0.11	3		

Erwartungsgemäß werden für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome dieser Verbindung nur zwei Signale detektiert, und es tritt aufgrund der weiten Entfernung der Kohlenstoffatome des Cp-Rings von dem stickstoffgebundenen Deuteriumatom kein Isotopen-*Shift* auf. Des Weiteren werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vier kleine Signale mit typischem  $^{2/3}J_{\text{CP}}$ -Kopplungsmuster gefunden. Alle vier Signale sind gegenüber den Signalen von **Lig2-H<sub>2</sub>**\* bzw. des Isomers **X** deutlich hochfeldverschoben. Aus den charakteristischen Deuterium-induzierten *Shifts* der vier kleineren Signale gegenüber den Signalen des nichtdeuterierten Cp-Rings lassen sich nützliche strukturelle Informationen gewinnen, die den in Schema 24 dargestellten Mechanismus stützen. Eine Auswertung der Deuterium-induzierten Verschiebungen findet sich in Tabelle 9. Die Signale für die Kohlenstoffatome, die direkt mit dem Deuterium verbunden sind, ( $\text{C}_{\text{Cp}}(3)$  und  $\text{C}_{\text{Cp}}(2,,)$ ) konnten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht gefunden werden. Dies ist auf die  $^2J_{\text{CD}}$ - und  $^{2/3}J_{\text{CP}}$ -Kopplung sowie der Isomerisierung in insgesamt drei verschiedene Verbindungen zurückzuführen, die die Signalintensität derart abschwächen, dass die Resonanz nicht mehr detektiert werden kann. Für die Kohlenstoffatome  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$  und  $\text{C}_{\text{Cp}}(4,,)$  wird jeweils ein Signal erhalten, wobei aufgrund der sehr schwachen  $^{2/3}J_{\text{CD}}$ -Kopplung keine Kopplungskonstante bestimmt werden konnte. Während die Hochfeldverschiebung des  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Atoms mit 0.12 ppm im erwarteten Bereich für einen  $^2\Delta\text{C(D)}$ -*Shift* liegt, ist die Hochfeldverschiebung des  $\text{C}_{\text{Cp}}(4,,)$ -Atoms mit 0.11 ppm an der oberen Grenze von literaturbekannten  $^2\Delta\text{C(D)}$ -Verschiebungen. Für die  $\text{C}_{\text{Cp}}(5/5,,)$ - und die  $\text{C}_{\text{Cp}}(4/3,,)$ -Atome wird, aufgrund der gleichen  $^nJ$ -Kopplungen zum NMR-aktiven Phosphor- und Deuteriumatom, jeweils nur ein Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten. Beide Signale zeigen deswegen auch ein geringfügig größeres Integral als die Signale der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atome, die nur einem Atom zugeordnet werden können. Für die *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome wurde aufgrund der zu geringen Signalintensität insgesamt nur ein Signal detektiert, so dass sich hieraus keinerlei weitere analytische Information über die Zusammensetzung von **Lig2-HD** finden lässt. Die detaillierte Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums bestätigt somit die Hypothese, die sich nach

\* **Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ .

Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums andeutete. Offensichtlich liegen drei verschiedene Verbindungen vor, von denen zwei am Cp-Ring an unterschiedlichen Positionen ein Deuteriumatom tragen. Das Aufspaltungsmuster und die Isotopen-induzierten *Shifts* stimmen sehr gut mit der Isomerenzusammensetzung überein, die gemäß Schema 24 bzw. Schema 25 zu erwarten gewesen ist.

Die gefundene Isomerenverteilung lässt sich auf Basis einer Deuterium-Übertragung von  $d^9$ - $t\text{BuN}_3$  auf den Cp-Ring (über die Zwischenstufe **XV**, Schema 24) gut begründen. Bei einer Übertragung auf die 3- bzw. 4-Position des Cp-Rings würde zunächst das Isomer **XVII** entstehen (Schema 26). Literaturbekannt ist, dass sigmatrope Umlagerungen von Deuteriumatomen in der Regel deutlich langsamer verlaufen als die der entsprechenden Wasserstoffatome ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 5.75\text{--}12.2$  bei RT).<sup>[148]</sup> Infolgedessen wäre zunächst die Isomerisierung zur Spezies **XVIII** gegenüber **XIX** bevorzugt. Da in der erhaltenen Produktmischung die Isomere **V** und **W** in annähernd gleicher Konzentration vorliegen ist anzunehmen, dass die [1,5]-sigmatropen H/D-Umlagerungen deutlich schneller ablaufen, als die Tautomerisierung zum Aminophosphoran, wodurch die kinetische Bevorzugung des Isomers **XVIII** mit der Zeit egalisiert wird. Bei der Tautomerisierung zur Aminophosphoran-Struktur spielt dann erneut der kinetische Isotopeneffekt eine Rolle, der für Standard-Protonen-Transferreaktionen in etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie für [1,5]-prototrope Umlagerungen.<sup>[149]</sup> Infolgedessen ist die Übertragung eines Protons auf das Stickstoffatom gegenüber einem Deuteron bevorzugt.



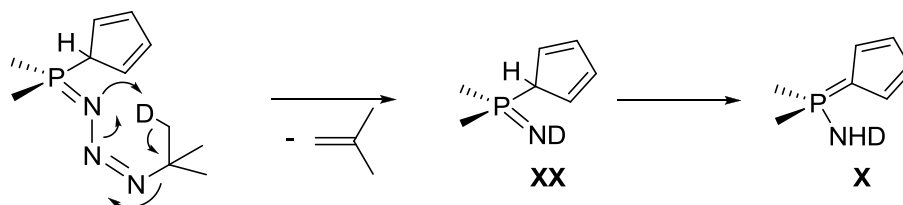
**Schema 26:** Isomerisierung von **XVII**.

Infolge der in Schema 26 postulierten Isomerisierung der Verbindung **XVII**, wird das Deuteriumatom formal an unterschiedliche Positionen im Cp-Ring verteilt. Aus diesem Grund kann auf Basis dieses Experimentes, nicht kategorisch ausgeschlossen werden, dass ein intramolekularer Protonentransfer auf die 2- bzw. 5-Position des Cp-Ring den Eliminierungs-Mechanismus initiiert. Ein starkes Argument für die ausschließliche Übertragung auf die 3- bzw. 4-Position basiert allerdings auf der experimentell beobachteten Notwendigkeit einer unsubstituierten 3- bzw. 4-Cp-Position für die *iso*-Buteneliminierung. Eine unsubstituierte 3-



bzw. 4-Position führt auch bei der Umsetzung sterisch anspruchsvoller Substrate wie  $C_5H_4tBuHPPH_2$  zu einer hochselektiven *iso*-Buteneliminierung, während für das sterisch etwas anspruchsvollere Cyclopentadienylphosphin  $C_5Me_4HPMe_2$  hochselektiv das Produkt einer „normalen“ STAUDINGER-Reaktion erhalten wird. Wäre die unsubstituierte 3- bzw. 4-Cp-Position keine Notwendigkeit, dann sollten zumindest in einigen Fällen Produktmischungen von *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphoranen und *N*-tert-butylsubstituierten Aminophosphoranen erwartet werden.

Der in Schema 27 gezeigte alternative *iso*-Buteneliminierungs-Mechanismus kann auf Basis der NMR-spektroskopischen Beobachtungen als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, da ein solcher Mechanismus, unter der Annahme der Irreversibilität der Tautomerisierung von **XX** zu **X**, ausschließlich zur Bildung der Spezies **X** führen sollte und demzufolge im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein Signal und für die C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums nur zwei Signale zur Folge haben sollte.



Schema 27: Alternativer Mechanismus der *iso*-Buteneliminierung.

### 6.3 Charakterisierung der neuen Liganden

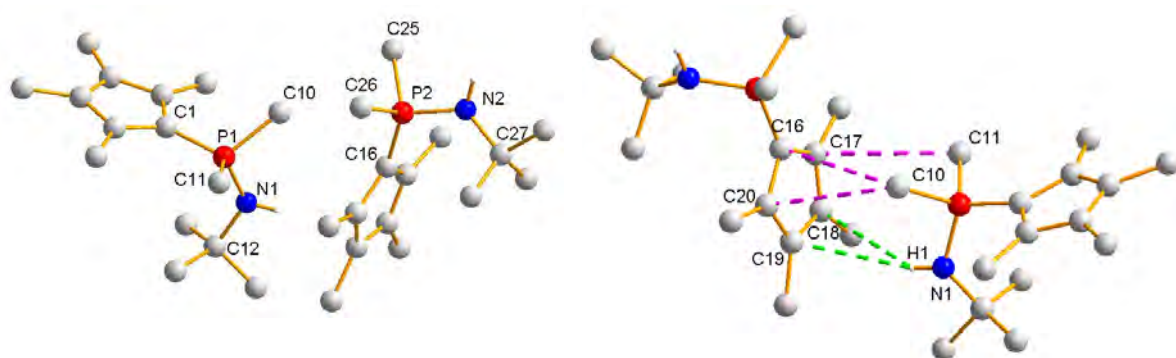
Der Ligand **L7-H**\* zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Signal bei 21.5 ppm (CDCl<sub>3</sub>) (zum Vergleich **L2-H** zeigt in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ein Signal bei 16.7 ppm). Die erhaltenen Resonanzen im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum stehen in Einklang mit einem C<sub>s</sub>-symmetrischen Ligandensystem. Das Signal für das stickstoffgebundene H-Atom ist mit dem Signal für zwei Me<sub>Cp</sub>-Gruppen bei 2.03 ppm überlagert und macht sich nur in einem größeren Integral bemerkbar. Bei 1292 und 3338 cm<sup>-1</sup> werden im IR-Spektrum die charakteristischen Banden für die P=N- bzw. NH-Valenzschwingung gefunden.<sup>[150]</sup> Sowohl im EI-MS als auch im ESI-MS wurden Molekülionenpeaks für den Liganden erhalten. Der Ligand **L7-H** zeigt auch nach 3-tägigem Erhitzen bei 55°C in THF oder nach 24-stündigem Erhitzen bei 100°C in Toluol gemäß <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie keine Anzeichen von thermischer Zersetzung.

Die Aminophosphoran-Struktur des Liganden **L7-H** wurde auch im Festkörper gefunden. Für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei -30°C aus Hexanlösung gewonnen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P  $\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit und Elementarzelle. Die Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle stimmen weitgehend überein. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel sind der Tabelle 10 zu entnehmen. Die Molekülstrukturen der beiden in der asymmetrischen Einheit befindlichen Moleküle sind in Abbildung 11 (links) dargestellt. In

\* **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHAd, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>N*t*Bu.

Abbildung 11 (rechts) findet sich eine Skizzierung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülen.

Die Länge der P-N-Bindungen liegt mit 1.651(2) bzw. 1.648(2) Å in dem üblichen Bereich für *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphorane.<sup>[47]</sup> Zum Vergleich: in der Verbindung  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NH}t\text{Bu}$  liegt die betreffende Bindungslänge bei  $d(\text{P-N}) = 1.640(2)$  Å.<sup>[94]</sup> Im Einklang damit besitzen die P-C<sub>Cp</sub>-Bindungslängen mit  $d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1.719(2)$  bzw. 1.711(2) Å einen signifikanten Doppelbindungsanteil und sind vergleichbar mit der betreffenden Länge in anderen *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoranen (z. B.  $d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1.720(2)$  Å in  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NH}t\text{Bu}$ ).<sup>[47]</sup> Die durchschnittliche C-C-Bindungslänge im Cp-Ring beträgt 1.42(2) Å mit einer maximalen Bindungslängendifferenz von 0.06(1) Å. (vergleiche 1.41(1) Å in  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NH}t\text{Bu}$  mit 0.05(1) Å max. Bindungslängendifferenz).<sup>[94]</sup>



**Abbildung 11: links:** Molekülstruktur von L7-H ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ ); das stickstoffgebundene Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert; **rechts:** intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der asymmetrischen Einheit.

Die Cp-Einheit und die *N*-gebundene *t*Bu-Gruppe sind mit einem Torsionswinkel von  $\angle(\text{C1-P1-N1-C12}) = 46.7(2)$  bzw.  $\angle(\text{C16-P2-N2-C27}) = 39.8^\circ$  fast *gauche* zueinander angeordnet. Diese für *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphorane ungewöhnliche *gauche*-Konformation ist auf Packungseffekte zurückzuführen. So interagiert jedes Ligandmolekül über die Cp-Einheit jeweils mit zwei phosphorgebundenen Methylgruppen ( $\text{Cp}_{(\text{zentrum})} \cdots \text{H-CP}$ ; Abbildung 11 (rechts), rosa) sowie das NH-Proton des Nachbarmoleküls ( $\text{Cp}_{(\text{zentrum})} \cdots \text{H-N}$ ; Abbildung 11 (rechts), grün).

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindung L7-H.

	Molekül 1		Molekül 2
P1-C1	1.719(2)	P2-C16	1.711(2)
P1-C10	1.788(3)	P2-C25	1.786(2)
P1-C11	1.792(2)	P2-C26	1.793(2)
P1-N1	1.651(2)	P2-N2	1.648(2)
C1-P1-N1	113.8(1)	C16-P2-N2	114.6(1)
C1-P1-N1-C12	46.7 (2)	C16-P2-N2-C27	39.8(2)

Die Bindungslängen betragen:  $d(\text{C17} \cdots \text{C11}) = 3.614(3)$  Å;  $d(\text{C16} \cdots \text{C10}) = 3.635(3)$  Å;  $d(\text{C20} \cdots \text{C10}) = 3.598(3)$  Å;  $d(\text{C18} \cdots \text{N1}) = 3.844(3)$  Å;  $d(\text{C19} \cdots \text{N1}) = 3.826(3)$  Å. Vergleichbare intermolekulare Abstände bezüglich der jeweiligen Wechselwirkung werden

auch für andere *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphorane gefunden. Hiervon ausgenommen ist der  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\cdots\text{HN}$ -Abstand, welcher in Verbindung **L7-H**\* deutlich verlängert ist gegenüber anderen *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphoranen bei denen das stickstoffgebundene Proton mit dem  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}$  eines Nachbarmoleküls wechselwirkt.<sup>[47]</sup> Die Abstände ( $\text{C18/C19}\cdots\text{N1}$ ) liegen sogar etwas oberhalb der Summe der relevanten *Van-der-Waals*-Radien,<sup>[120]</sup> was zeigt, dass die Wechselwirkung  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\cdots\text{HC}$  in diesem Strukturmotiv klar dominiert. Der Ligand **L7-H** ist sowohl in Lösung als auch als Feststoff extrem hydrolyseempfindlich und läuft bei geringstem Luftkontakt sofort rosa an. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Dimere mehr oder minder isoliert gepackt und somit relativ offen für einen nukleophilen Angriff des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls sind. Der Ligand **L2-H**, der sich nur in der Substitution am N-Atom unterscheidet, ist eindimensional in einer endlosen Zickzack-Kette in ein H-Brückennetzwerk eingespannt, was dazu führt, dass er etwas hydrolysebeständiger als **L7-H** ist.

Für die Liganden **Lig1-H<sub>2</sub>** und **Lig2-H<sub>2</sub>** wurden ebenfalls Molekülionenpeaks in den EI-MS-Spektren detektiert. Zusätzlich wurden in den ESI-MS-Spektren  $[\text{M}+\text{H}^+]$ -Signale gefunden. Die Verschiebungen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren liegen bei 24.1 und 25.5 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ). Die stickstoffgebundenen Protonen werden bei 2.84 und 2.98 ppm als breite Singulets erhalten. Im IR-Spektrum zeigen sich zwei charakteristische Banden bei  $3221/3385\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3234/3333\text{ cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen sowie der symmetrischen NH-Valenzschwingung zugeordnet werden können.<sup>[96]</sup> Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der *P*-NH<sub>2</sub>-Cyclopentadienyliden-phosphorane **Lig1-H<sub>2</sub>** und **Lig2-H<sub>2</sub>** wurden aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P } 2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei **Lig2-H<sub>2</sub>** zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit enthält. In der nun anschließenden Diskussion werden für die Verbindung **Lig2-H<sub>2</sub>** gemittelte Werte diskutiert, da alle relevanten Strukturparameter fast gleichauf sind. In Abbildung 12 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **Lig1-H<sub>2</sub>** (links) und **Lig2-H<sub>2</sub>** (rechts) dargestellt, in Tabelle 11 sind relevante Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Bei näherer Betrachtung der Molekülstrukturen von **Lig1-H<sub>2</sub>** und **Lig2-H<sub>2</sub>** fällt zunächst auf, dass für beide Verbindungen alle relevanten Bindungslängen ausnahmslos fast identisch zu denen sind, die in *N*-alkyl- bzw. *N*-arylsubstituierten Aminophosphoranen gefunden werden. Die Bindungsabstände  $\text{P-C}_{\text{Cp}}$  betragen 1.719(2) (**Lig1-H<sub>2</sub>**) bzw. 1.725(6) Å (**Lig2-H<sub>2</sub>**) und sind damit der  $\text{P-C}$ -Bindungslänge in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$  ( $d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1.718(2)\text{ Å}$ )<sup>[151]</sup> sehr ähnlich. In Einklang damit ist auch die Bindungslänge der  $\text{P-N}$ -Bindungen mit 1.642(2) (**Lig1-H<sub>2</sub>**) bzw. 1.649(6) Å (**Lig2-H<sub>2</sub>**) deutlich länger als in Verbindungen mit Iminophosphoran-Strukturmotiv wie z. B. 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=PPh<sub>3</sub> ( $d(\text{P-N}) = 1.553(2)\text{ Å}$ ) oder PhN=PPh<sub>3</sub> ( $d(\text{P-N}) = 1.602(3)\text{ Å}$ ).<sup>[22]</sup> Die üblichen Bindungslängen für reine  $\text{P-N}$ -Einfachbindungen liegen allerdings bei ca. 1.78 Å; d. h. ein partieller Doppelbindungscharakter ist durchaus vorhanden.<sup>[152]</sup>

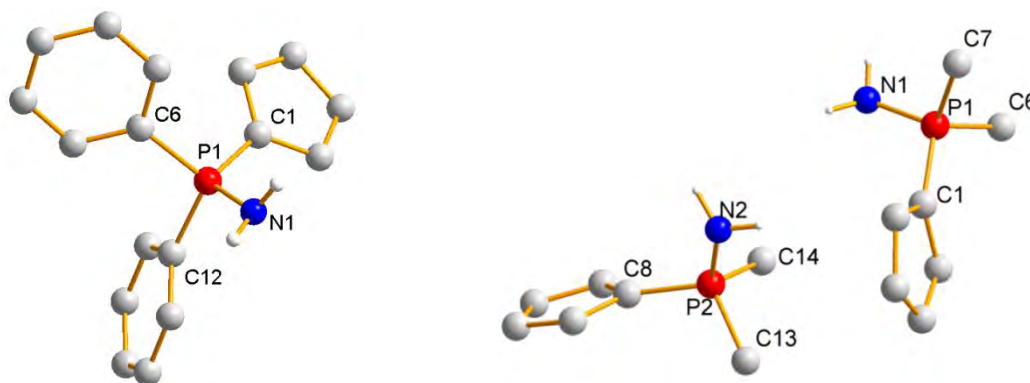
\* **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ , **Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ , **Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ .

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindungen **Lig1-H<sub>2</sub>** und **Lig2-H<sub>2</sub>**.

	<b>Lig1-H<sub>2</sub></b>	<b>Lig2-H<sub>2</sub></b> <sup>4</sup>
P-C <sub>Cp</sub>	1.719(2)	1.725(6)
P-N	1.642(2)	1.649(6)
P-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>5</sup>	1.807(3)	1.78(1)
∠(X1-P-X2) <sup>6</sup>	109.5(4)	109.5(1)
C-C <sub>Cp</sub> <sup>7</sup>	1.41(1)	1.41(4)
Δ <sub>max</sub> (Cp) <sup>8</sup>	0.05(1)	0.05(1)

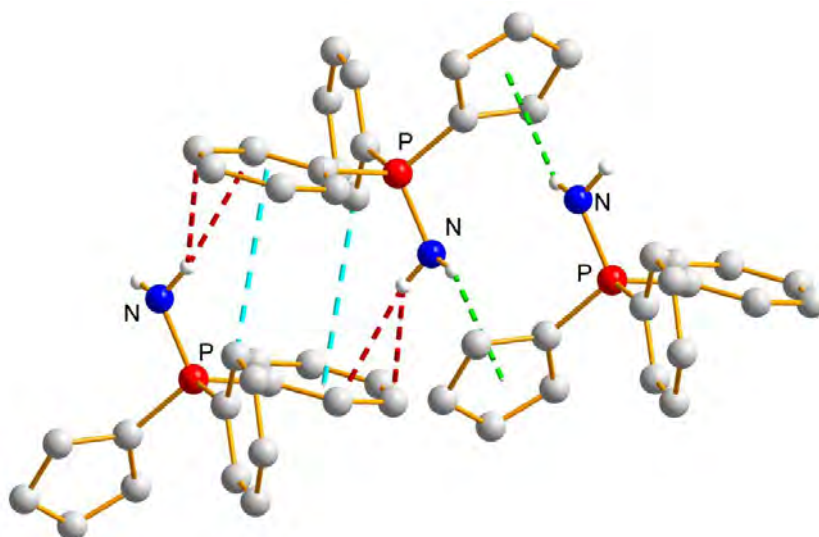
<sup>4</sup> = Mittelwerte der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit; <sup>5</sup> = Mittelwerte der beiden P-C<sub>Ph/Me</sub>-Bindungen; <sup>6</sup> = gemittelter Bindungswinkel am Phosphoratom; <sup>7</sup> = gemittelte C-C-Bindungslänge im Cp-Ring; <sup>8</sup> = maximale C-C-Bindungslängendifferenz im Cp-Ring.

Für beide Verbindungen liegt die maximale C-C-Bindungslängendifferenz im Cp-Ring bei 0.05(1) Å und die durchschnittliche C-C-Bindungslänge bei 1.41(2) Å. Die mittlere C-C-Bindungslänge liegt damit erwartungsgemäß zwischen dem zu erwartenden Bereich für C-C-Einfach- ( $d(\text{C-C}) = 1.54 \text{ Å}$ ) und Doppelbindungen ( $d(\text{C-C}) = 1.34 \text{ Å}$ ).<sup>[153]</sup> Das Phosphoratom besitzt in beiden Verbindungen eine fast ideale tetraedrische Umgebung. So beträgt der mittlere Winkel am P-Atom sowohl in **Lig1-H<sub>2</sub>** als auch in **Lig2-H<sub>2</sub>** 109.5(4)°. In **Lig1-H** sind der Cp-Ring sowie die beiden Phenyl-Einheiten propellerartig gegeneinander verdreht.

**Abbildung 12:** Molekülstrukturen von **Lig1-H<sub>2</sub>** (links) und **Lig2-H<sub>2</sub>** (rechts).

Die Winkelsumme um das N-Atom beträgt bei beiden Verbindungen 344(5)°, was formal einer Hybridisierung zwischen  $sp^3$  und  $sp^2$  entspricht. In diesem Punkt unterscheiden sich die Molekülstrukturen der *P*-NH<sub>2</sub>-Cyclopentadienyliden-phosphorane von den *N*-alkyl- bzw. *N*-arylsubstituierten Analoga, die alle sehr deutlich über ein  $sp^2$ -hybridisiertes N-Atom verfügen.

Wie die alkyl- bzw. aryl-substituierten Aminophosphorane zeigen auch **Lig1-H<sub>2</sub>** und **Lig2-H<sub>2</sub>** mannigfaltige intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallpackung. Aufgrund des fehlenden sterischen Anspruchs am N-Atom sowie dem Vorhandensein zweier stark elektropositiver H-Atome spielen hier H-Brückenbindungen zu den stickstoffgebundenen Protonen eine sehr dominante Rolle. So ordnen sich in **Lig1-H<sub>2</sub>** (Abbildung 13) immer paarweise zwei Moleküle so an, dass der jeweilige Cp-Ring zentral mit einer NH-Bindung des Nachbarmoleküls wechselwirkt ( $\text{Cp}_{(\text{zentrum})} \cdots \text{H-N}$ ; Abbildung 13, grün).

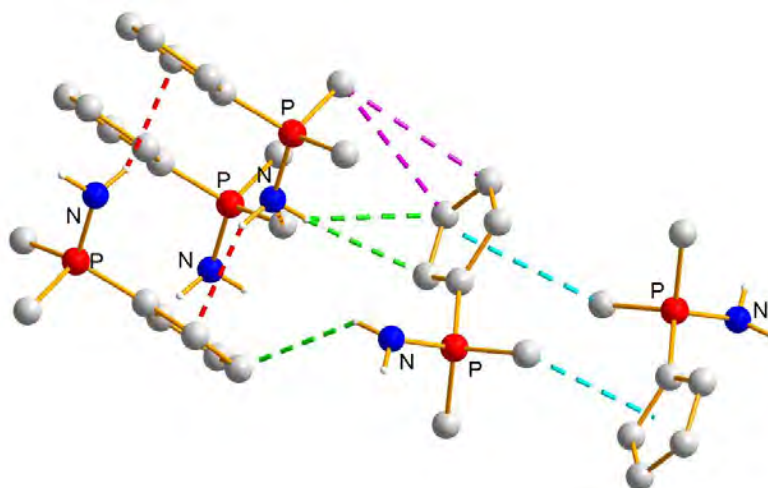


**Abbildung 13:** Kristallpackung von **Lig1-H<sub>2</sub>**. (Bindungslängen:  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{N}) = 3.249(2) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Ph}} \cdots \text{N}) = 3.546(2)$  bzw.  $3.461(2) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ph}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Ph}}) = 3.520(2) \text{ \AA}$ ).

Der Abstand  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{N})$  ist mit  $3.249(2) \text{ \AA}$  vergleichbar mit dem entsprechenden Abstand in der Kristallpackung von **L1-H<sup>\*</sup>** ( $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{N}) = 3.296(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[55]</sup> Das zweite stickstoffgebundene Proton zeigt eine bindende Wechselwirkung zu zwei Kohlenstoffatomen des Phenyl-Rings eines anderen benachbarten Ligandmoleküls ( $\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{H-C}_{\text{Ph}}$ ; Abbildung 13, rot). Dies äußert sich in den relative kurzen Bindungsabständen von  $d(\text{C}_{\text{Ph}} \cdots \text{N}) = 3.546(2)$  bzw.  $3.461(2) \text{ \AA}$ . Der gleiche Phenyl-Ring ist über sein Zentrum in „edge-to-face“-Anordnung mit einer  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ -Einheit des gleichen Nachbarmoleküls verknüpft ( $\text{Ph}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{H-C}_{\text{Ph}}$ ; Abbildung 13, hellblau). Der Bindungsabstand liegt mit  $d(\text{C}_{\text{Ph}(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Ph}}) = 3.520(2) \text{ \AA}$  ebenfalls in dem zu erwartenden Bereich (siehe Kristallpackung von **L5-H**).

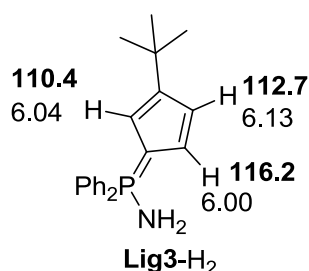
**Lig2-H<sub>2</sub>** hat bezüglich der Kristallpackung sehr viel mit der Struktur der Verbindung **L4-H** gemeinsam. Zur Erinnerung: in **L4-H** sind je zwei Moleküle über eine  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{HN}$  und eine  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{HCP}$  miteinander verknüpft. Das Molekül, welches für diese Wechselwirkung seine HCP-Funktion bereitstellt, ist wiederum über zwei  $\text{C}_{\text{Cp}} \cdots \text{HN}$ -Wechselwirkungen mit einem Nachbarmolekül verbrückt, welches selber Teil eines  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{HN}/\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{HCP}$ -Paares ist. In **Lig2-H<sub>2</sub>** finden sich auch diese beiden Bindungsmotive, wobei hier jeweils in dem einen Paar zwei sehr starke  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{HN}$ -Wechselwirkungen ( $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{N}) = 3.209(3) \text{ \AA}$ ) auftreten (Abbildung 14, rot), während in dem anderen Paar zwei  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{HCP}$ -Bindungen ( $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Me}}) = 3.559(3) \text{ \AA}$ ) existieren (Abbildung 14, blau). Die Verbrückung der beiden Paare miteinander findet hier über  $\text{C}_{\text{Cp}} \cdots \text{HN}$ - sowie  $\text{C}_{\text{Cp}} \cdots \text{HCP}$ -Wechselwirkungen statt (Abbildung 14, grün und violett). Die beiden dimeren Einheiten, die sich zu einem Tetramer zusammenlagern, sind wiederum über  $\text{N} \cdots \text{HCP}$ -Wechselwirkungen ( $d(\text{C}_{\text{Me}} \cdots \text{N}) = 3.515(4) \text{ \AA}$ ) Teil einer polymeren Kettenstruktur. Die Bindungslängen sind alle in etwa in dem zu erwartenden Bereich, welcher für andere Aminophosphoran-Strukturen gefunden wurde.<sup>[55]</sup>

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ , **Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ .



**Abbildung 14:** Kristallpackung von **Lig2-H<sub>2</sub>**. (Bindungslängen:  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{N}) = 3.209(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})} \cdots \text{C}_{\text{Me}}) = 3.559(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Me}} \cdots \text{N}) = 3.515(4) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{N} \cdots \text{C}_{\text{Cp}}) = 3.768(4) \text{ \AA}$  bzw.  $3.564(4) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Me}} \cdots \text{C}_{\text{Cp}}) = 3.569(4) \text{ \AA}$  bzw.  $3.580(4) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C}_{\text{Cp}} \cdots \text{N}) = 3.564(4) \text{ \AA}$ ).

Der Ligand **Lig3-H<sub>2</sub>** ( $\text{C}_5\text{H}_3t\text{BuPPH}_2\text{NH}_2$ ) zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 22.5 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) und konnte als einziger Ligand in der Reihe der *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane weder über einen massenspektrometrischen Molekülionenpeak noch über Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Im IR-Spektrum sind die Banden für die symmetrische und die asymmetrische NH-Valenzschwingung bei  $3254 \text{ cm}^{-1}$  überlagert. Die NH<sub>2</sub>-Protonen wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 3.15 ppm als breites Singulett gefunden. Die Zuordnung der Cp-Signale zu den betreffenden Atomen erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie. Da im HMBC eine Kopplung des Protonensignals bei 6.13 ppm mit der CMe<sub>3</sub>-Gruppe sichtbar ist, müssen diese an benachbarten C-Atomen gebunden sein. Die Kopplung der Protonen bei 6.00 und 6.13 ppm im COSY-Spektrum ergab wiederum die Nachbarschaft der zugehörigen C-Atome, wodurch sich die in Abbildung 15 dargestellte Zuordnung ergibt.

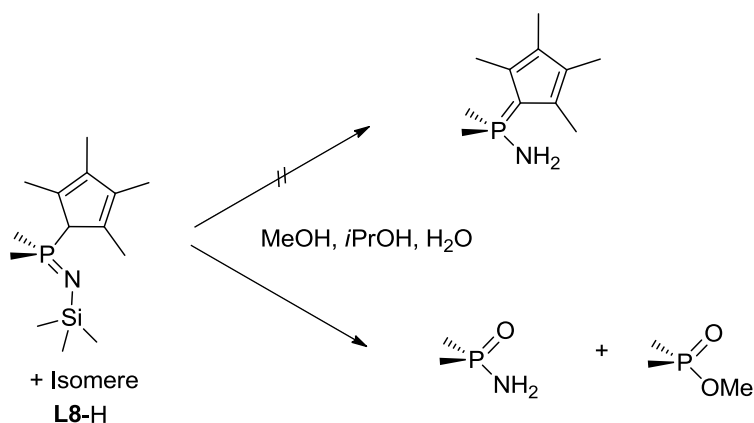


**Abbildung 15:** Zuordnung der Cp-Signale der Verbindung **Lig3-H<sub>2</sub>** im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mittels 2D-Spektroskopie (Verschiebung in ppm); die Verschiebungswerte die aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten wurden sind fett dargestellt.

## 7 Versuch der selektiven Trimethylsilyl-Abspaltung aus L8-H

Der Zugang zu *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphoranen über den Weg der *iso*-Buteneliminierung ist, wie bereits detailliert erläutert wurde, auf bestimmte Substrate beschränkt. Um einen allgemeinen Zugangsweg zu *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphoranen, insbesondere für solche mit hohem sterischen Anspruch und Donorvermögen, zu erhalten, wurde versucht, ausgehend von *N*-SiMe<sub>3</sub> substituierten Aminophosphoranen eine selektive SiMe<sub>3</sub>-Abspaltung zu erreichen. Als Substrat wurde der synthetisch gut zugängliche Ligand **L8-H** (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>HPMe<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>) verwendet.

In der Literatur ist die Abspaltung der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe aus Iminophosphoranen mittels MeOH<sup>[154]</sup> und *i*PrOH<sup>[155]</sup> unter Zugabe einer katalytischen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschrieben. Die Umsetzung von **L8-H** mit MeOH bei RT unter Zugabe eines Tropfens H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führte allerdings zu einer Produktmischung, die im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta_P = 24.4$  (44%), 44.1 (44%), 49.0 (12%) ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) aufwies. Mit der Zielsetzung die Selektivität dieser Umsetzung zu optimieren, wurde die Reaktion bei -30°C ohne katalytische Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wiederholt, wobei jedoch für die Produktmischung die gleiche Zusammensetzung gefunden wurde. Die beiden Hauptspezies, die nach der Aufreinigung zusammen etwa 90% Integralanteil im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum besaßen, konnten mittels Auswertung der NMR-Spektren den Verbindungen Me<sub>2</sub>PNH<sub>2</sub>(O)<sup>[156]</sup> und Me<sub>2</sub>POMe(O)<sup>[157]</sup> zugeordnet werden (Schema 28). In den <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren waren keine Signale für die Cp-Einheit zu detektieren.



**Schema 28:** Versuch der SiMe<sub>3</sub>-Abspaltung aus **L8-H**.

In einem weiteren Versuch wurde **L8-H** mit 1 eq MeOH in THF-Lösung umgesetzt. Dabei kam es erst bei höheren Temperaturen (50°C) zu einem merklichen Reaktionsumsatz, wobei allerdings die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Umsetzung in MeOH als Lösungsmittel gebildet wurden. Die Umsetzung des Liganden **L8-H** mit *i*PrOH/kat. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führte ebenfalls erst beim Erhitzen auf 50°C zu einer Reaktion, die dann allerdings nicht selektiv verlief. Die Hauptspezies im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Produktmischung stimmten mit den erhaltenen Signalen bei der Umsetzung in MeOH weitgehend überein.

Die Umsetzung des Iminophosphorans **L8-H** mit 1 eq Wasser bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in ACN führte zu einem Hauptreaktionsprodukt, welches nach Aufreinigung über  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig als die Verbindung  $\text{Me}_2\text{PNH}_2(\text{O})$  charakterisiert werden konnte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Reaktionsprodukt, welches von PETROV<sup>[55]</sup> bei der Hydrolyse der Verbindung  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2\text{NSiMe}_3$  erhalten wurde.

Alternative Methoden zur Abspaltung von Silylgruppen sind die Alkoholyse im schwach Basischen sowie die Umsetzung mit Fluoridionen-Donoren, die die hohe Bindungsenergie der Si-F-Bindung als Triebkraft nutzen. Aus diesem Grund wurden Umsetzungen mit KF, LiF und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in *i*PrOH in Betracht gezogen. Alle Salze wurden vor der Verwendung mehrere Tage bei  $150^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank aufbewahrt und dann im Feinvakuum abgekühlt. Für Kaliumcarbonat, welches ein gängiges Trocknungsmittel darstellt, wird diese Methode standardmäßig zur Regeneration verwendet. Da Lithiumfluorid nicht hygroskopisch ist, sollte diese Trocknungsmethode auch für diese Verbindung ausreichend sein. Beide Umsetzungen verliefen allerdings sehr unselektiv, wobei jedoch andere Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erhalten wurden als bei den Hydrolyse/Alkoholyse-Versuchen. Die Umsetzung mit KF führte erneut zur Bildung von  $\text{Me}_2\text{PNH}_2(\text{O})$  und  $\text{Me}_2\text{POMe}(\text{O})$ , wobei letzteres mit 73% Integralanteil des entsprechenden Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum recht selektiv gebildet wurde. Fraglich ist hier, ob eventuell noch Wasserspuren vorhanden waren, da KF sehr hygroskopisch<sup>[158]</sup> ist und in der Literatur Temperaturen  $> 200^{\circ}\text{C}$  zum Trocknen verwendet werden.<sup>[159]</sup> Da bereits LiF und KF als Fluoridionendonoren zu unselektiven Reaktionsabläufen führten, wurde die Reaktion mit dem noch reaktiveren Tetrabutylammoniumfluorid nicht in Betracht gezogen.

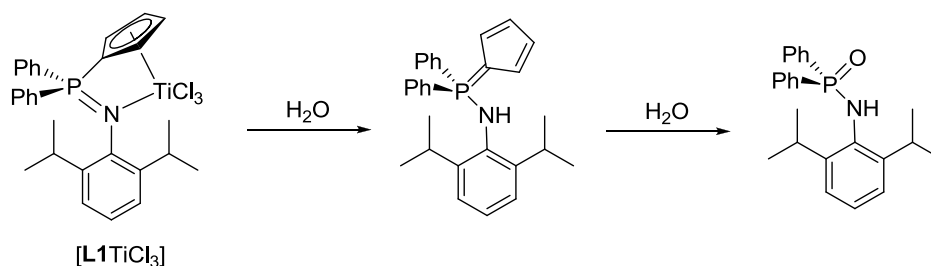
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass keine der drei klassischen, in der organischen Synthese etablierten Methoden der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Abspaltung funktioniert haben. Als Hauptgrund kann hier die offensichtlich sehr labile P- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Bindung aufgeführt werden, da als Hauptprodukt immer wieder  $\text{Me}_2\text{PNH}_2(\text{O})$  gefunden wurde. Die Spaltung der P-C-Bindung in Yliden ist hydrolytisch sowohl basen- als auch säurekatalysiert möglich.<sup>[160]</sup> Ebenso literaturbekannt ist die oxidative Spaltung der ylidischen P-C-Bindung.<sup>[161]</sup>

PETROV hatte bei Kristallisationsversuchen des Liganden  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2\text{NSiMe}_3$  in ACN die selektive Abspaltung der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe beobachtet, was er auf Wasserspuren im Lösungsmittel zurückführte.<sup>[81]</sup> Als Lösungsstrategie für zukünftige Versuche der selektiven  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Abspaltung aus **L8-H** wird demnach empfohlen, die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  auf insgesamt 0.5 Äquivalente zu reduzieren und die Zugabe sehr langsam und sukzessive durchzuführen. Die Umsetzung von **L8-H** mit einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{O}$  führt zur Bildung stöchiometrischer Mengen  $\text{HOSiMe}_3$ . Dieses könnte säurekatalysiert ebenfalls zur Abspaltung einer weiteren  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe unter Bildung von Silylethern führen, womit dann im Reaktionsgemisch ein Überschuss an  $\text{H}_2\text{O}$  vorhanden wäre, der letztlich zum ungewollten Bindungsbruch der P-C-Bindung führen könnte.

Eine weitere Strategie, welche die Isolierung der sterisch anspruchsvollen *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphorane umgeht, könnte in der direkten Umsetzung von **L8-H** mit Halogeniden der 4. Gruppe unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  liegen.<sup>[162]</sup>



Ein interessantes Ergebnis, was die hohe Labilität der P-C<sub>Cp</sub>-Bindung bestätigt, wurde zufällig gefunden. Bei Kristallisationsversuchen der Verbindung [L1TiCl<sub>3</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildeten sich nach mehreren Wochen Lagerung Einkristalle, die sich als die Verbindung Ph<sub>2</sub>PNHDip(O) herausstellten (Schema 29).



Schema 29: Hydrolyse von [L1TiCl<sub>3</sub>].

Sehr wahrscheinlich ist, dass CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch das Lösen von etwas Schliff Fett Zugangswege für Umgebungsluft in den Kristallisationskolben geschaffen hat, welche dann zu diesem Hydrolyseprodukt führten. Von Interesse ist, dass die P-C<sub>Cp</sub>-Bindung gespalten wurde, die P-N-Bindung hingegen nicht, was die Ergebnisse bei der Hydrolyse/Alkoholyse von L8-H bestätigt. Anzumerken ist, dass die Koordination des Cp-Rings an das Titanzentrum hier noch zusätzlich den Reaktionspfad über P-C<sub>Cp</sub>-Bindungsbruch begünstigen könnte. Die Verbindung Ph<sub>2</sub>PNHDip(O) ist zwar bereits literaturbekannt, aber deren Molekülstruktur wurde bislang noch nicht erschlossen.<sup>[163]</sup>

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt, relevante strukturelle Parameter finden sich in Tabelle 12.

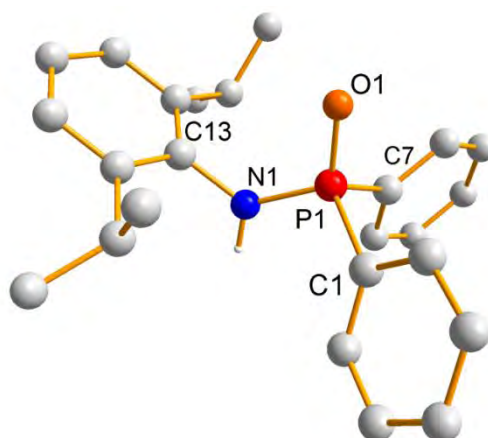


Abbildung 16: Molekülstruktur von Ph<sub>2</sub>PNHDip(O).

Das Phosphoratom hat eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre, bei der die Winkel unter Beteiligung des Sauerstoffatoms, alle größer als der ideale Tetraederwinkel sind. Dies ist eine Folge des signifikanten Doppelbindungscharakter der P=O-Bindung, die mit einem Bindungsabstand von  $d(\text{P1-O1}) = 1.486(2) \text{ \AA}$  vergleichbar ist zu der Bindungslänge der P=O-Doppelbindung in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.<sup>[164]</sup> Trotz des signifikanten P=O-Doppelbindungsanteils spielt auch die Resonanzstruktur mit P-O-Einfachbindung und N=C-Doppelbindung eine gewisse Rolle, da die P-N-Bindung mit  $d(\text{P1-N1}) = 1.626(2) \text{ \AA}$  genau im mittleren Bereich zwischen den

Werten liegt, die für eine Einfach- bzw. Doppelbindung erwartet werden ( $d(\text{P-N}) = 1.74 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P=N}) = 1.52 \text{ \AA}$ ).<sup>[165]</sup>

**Tabelle 12:** Relevante Bindungslängen in  $\text{\AA}$  und -winkel sowie Torsionswinkel in  $^\circ$  der Verbindung  $\text{Ph}_2\text{PNHDip(O)}$ .

Abstände in $\text{\AA}$		Winkel in $^\circ$	
P1-C1	1.817(3)	C1-P1-C7	104.6(1)
P1-C7	1.809(3)	C1-P1-N1	107.7(2)
P1-N1	1.626(2)	C1-P1-O1	112.3(1)
P1-O1	1.486(2)	C7-P1-O1	111.0(1)
		C7-P1-N1	107.9(1)
		N1-P1-O1	113.0(1)
		O1-P1-N1-C13	0.1(1)

Dass es sich bei der NPO-Einheit um ein konjugiertes System handelt, wird auch aus dem Torsionswinkel  $\angle(\text{O1-P1-N1-C13})$  deutlich, welcher  $0.1(1)^\circ$  beträgt, womit eine optimale Orbitalüberlappung der p-Orbitale ermöglicht wird. Die Bindungen vom Phosphoratom zu den Phenyl-Kohlenstoffatomen liegen im üblichen Bereich für Einfachbindungen.<sup>[106]</sup>

Die Verbindung  $\text{Ph}_2\text{PNHDip(O)}$  gehört einer Ligandklasse an, deren Palladium-Komplexe aussichtsreiche Kandidaten für die Katalyse von SUZUKI-<sup>[166]</sup> und HECK-Reaktionen<sup>[167]</sup> darstellen. Die Bedeutung palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen für die organische Synthesechemie zeigt sich augenscheinlich in der Nobelpreisvergabe 2010 an HECK, SUZUKI und NEGISHI.<sup>[168]</sup>

## 8 Lithium- und Kalium-CpPN-Komplexe

Für die Deprotonierung von CpPN-Ligandensystemen haben sich Umsetzungen mit Benzylkalium oder BuLi in etherischen Lösungsmitteln etabliert. Auf diese Weise gelang die Darstellung und Charakterisierung einer Reihe von CpPN-Alkalimetallverbindungen, die in Tabelle 13 zusammenfassend dargestellt sind. Der Tabelle 13 ist zu entnehmen, dass die Signale der Lithium- und Kaliumverbindungen i. d. R. deutlich hochfeldverschoben zu ihren protonierten *P*-Amino-cyclopentadienyliden-aminophosphoran-Pendants im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheinen (chemische Verschiebungen der Liganden siehe Experimenteller Teil). Des Weiteren sind die entsprechenden Kaliumsalze gegenüber den Lithiumverbindungen nochmals signifikant zu höherem Feld verschoben. Dieser Trend zeigt die zu erwartende steigende Elektronendichte im Ligandensystem in der Reihe: protonierter Ligand  $\rightarrow$  Lithiumsalz des Liganden  $\rightarrow$  Kaliumsalz des Liganden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Kaliumverbindungen der Liganden **L7-H**, **L9-H** und **L10-H** sowie eine neue Lithiumverbindung von **L7-H** dargestellt.\*

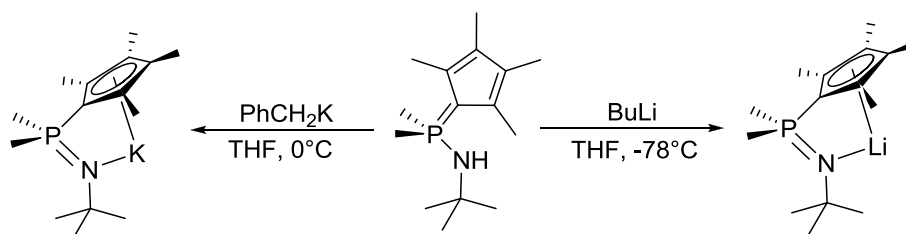
\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ , **L8** =  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2\text{NSiMe}_3)$ , **L9** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

**Tabelle 13:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von CpPN-Alkalimetallverbindungen.\*

Metall	L1-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	L2-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	L3'-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	L4-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	L7-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	L8-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	L9-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$	L10-H $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$
K	-2.3 <sup>[75]</sup>	-8.8 <sup>[75]</sup>	-6.3 <sup>[51]</sup>	-4.7 <sup>[169]</sup>	-9.4 <sup>10</sup>	7.3 <sup>[55]</sup>	-6.5 <sup>11</sup>	-9.8 <sup>11</sup>
Li	6.0 <sup>[170]</sup>	7.1 <sup>[169]</sup>	/	/	-1.5 <sup>10</sup>	/	/	/

Wenn nicht anders angegeben, wurde  $d^8$ -THF als NMR-Lösungsmittel verwendet. <sup>9</sup> = NMR-Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; bei der Synthese wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet; <sup>10</sup> = NMR-Lösungsmittel:  $d^5$ -Py; <sup>11</sup> = die Verbindungen wurden durch Thermolyse aus dem entsprechenden Phosphazid hergestellt. In der Tabelle nicht aufgeführt sind: 1)  $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NMe}_3)$ ,  $\delta_{\text{P}} = 8.8 \text{ ppm}$ ; <sup>[171]</sup> 2)  $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NAd})$ ,  $\delta_{\text{P}} = -1.8 \text{ ppm}$ .<sup>[171]</sup>

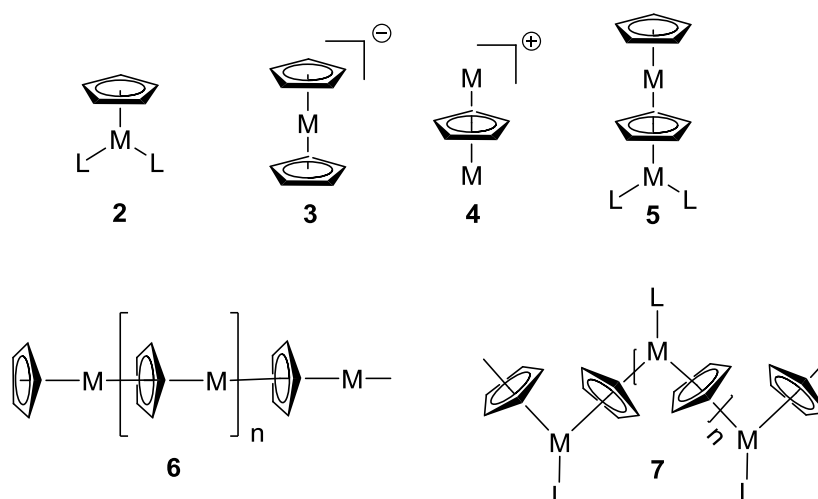
Die Synthese der Kaliumsalze der Liganden **L9-H** und **L10-H** soll im Kapitel 2.3.4 (Abschnitt phosphoniumverbrückte Heteroallylsysteme) noch näher erläutert werden, da deren Darstellung über eine neu entwickelte Syntheseroute gelang. Die Darstellung von **LiL7** und **KL7** gelang gemäß den etablierten Synthesemethoden (Schema 30).

**Schema 30:** Darstellung von **KL7** (links) und **LiL7** (rechts).

Beide Verbindungen enthalten nach dem Trocknen im Feinvakuum gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein THF mehr, was darauf schließen lässt, dass sowohl das Lithium- als auch das Kaliumsalz ohne koordinierendes Lösungsmittel in einer stabilen Festkörperstruktur vorliegen. Alkalimetall-cyclopentadienide zeigen eine sehr reichhaltige strukturelle Vielfalt,<sup>[172]</sup> was auf den hohen ionischen und damit ungerichteten Charakter der Metall-Cp-Wechselwirkung zurückgeführt wird.<sup>[173]</sup> Sehr häufig auftauchende Struktur motive von Alkalimetall-cyclopentadieniden sind in Abbildung 17 dargestellt. Die gefundenen Struktur motive reichen von donorstabilisierten Monomeren **2**, über geladene Metallocen-Anionen **3** und inverse Sandwichstrukturen **4**, bis zu Supersandwichstrukturen **5** und schließlich oligomeren oder sogar polymeren linearen **6** oder zickzack-förmigen **7** Kolumnarstrukturen.<sup>[174]</sup>

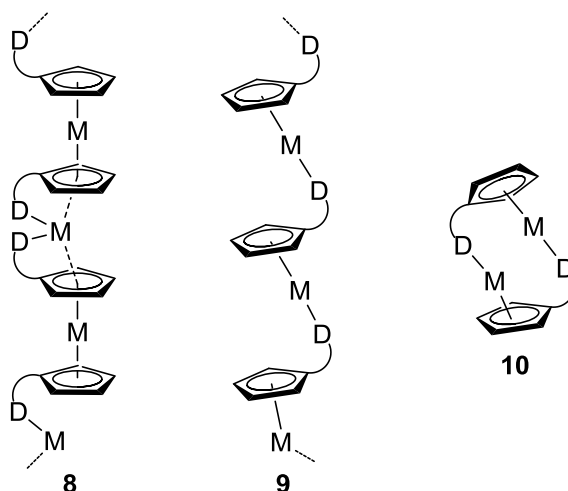
Alkalimetall-cyclopentadienide mit zusätzlicher verlinkter Donorfunktion wurden kristallographisch ebenfalls detailliert untersucht. Dabei wurde gefunden, dass „weiche“ Donorfunktionalitäten vor allem für die kleineren Alkalimetalle keinen entscheidenden strukturellen Einfluss auf die Kristallstruktur haben und somit die in Abbildung 17 bereits vorgestellten Struktur motive gefunden werden.<sup>[174]</sup>

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ , **L8** =  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2\text{NSiMe}_3)$ , **L9** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .



**Abbildung 17:** Übliche Struktur motive, die für Alkalimetall-cyclopentadienide gefunden wurden.

Ein anderes Bild ergibt sich für Cyclopentadienyl-Derivate mit zusätzlich verlinkten „harten“ Donoren, die eine starke Wechselwirkung mit dem Metallzentrum eingehen können. In diesem Fall werden neue oligomere bzw. polymere Struktur motive beobachtet, wobei hauptsächlich die in Abbildung 19 dargestellte „head-to-head“- **8** und „head-to-tail“-Anordnung **9** gefunden werden.<sup>[175]</sup>



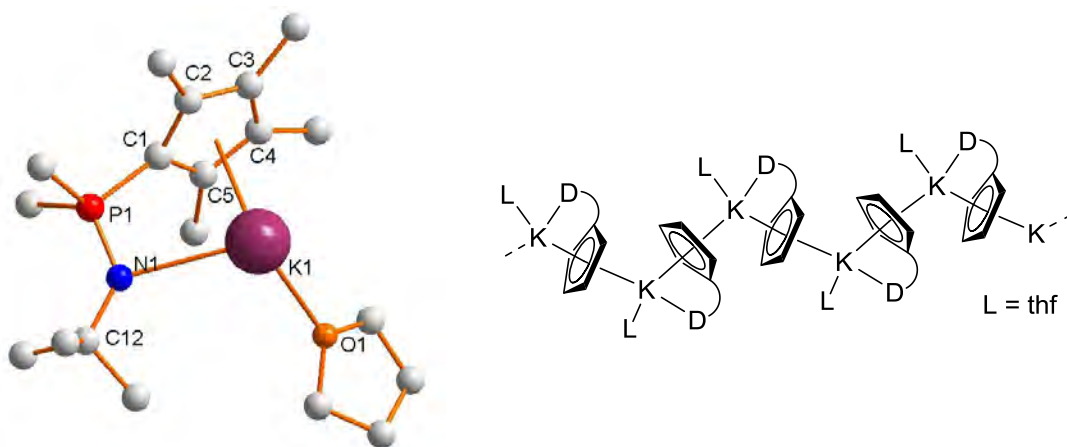
**Abbildung 18:** Übliche Struktur motive für Alkalimetall-cyclopentadienide mit zusätzlicher verlinkter, „harter“ Donorfunktion D (**8** + **9**); von LICHTENBERG gefundenen dimeres Struktur motiv für M = Li **10**.<sup>[8]</sup>

LICHTENBERG fand im Rahmen seiner Diplomarbeit in der Molekülstruktur eines Li-Cp-phosphoniodiylids eine von den klassischen Struktur motiven abweichende Bindungssituation, bei der sich in einer „head-to-tail“-Anordnung zwei Moleküle zu einem Dimer zusammenlagern (**10**).<sup>[64]</sup> Für Cp-Verbindungen des Kaliums, die über eine Me<sub>2</sub>Si-Brücke mit Oligoethylglykolether-Funktionalitäten ausgestattet sind und somit übere mehrere „harte“ O-Donoren verfügen, wurden sogar monomere Strukturen gefunden.<sup>[176]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmalig eine CpPN-Alkalimetallverbindung in Form des Kaliumsalzes des Liganden **L7** strukturell zu charakterisieren. Für eine Kristallstrukturanalyse

geeignete Einkristalle wurden aus THF-Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Relevante Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel sind der Tabelle 14 zu entnehmen. Die Molekülstruktur der Verbindung sowie eine Veranschaulichung des gefundenen Strukturmotivs sind in Abbildung 19 (links) dargestellt. Ein Ausschnitt aus der Kristallpackung findet sich in Abbildung 20.

Das Strukturmotiv, welches für **KL7** gefunden wird, kann als eine Kombination aus der zickzackförmigen Kolumnarstruktur **7** (Abbildung 19, links) und der „head-to-tail“-Anordnung **9** beschrieben werden.



**Abbildung 19:** links: Molekülstruktur von **KL7**; rechts: Veranschaulichung des gefundenen Strukturmotivs.

In dem Kaliumcyclopentadienid-Derivat  $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{thf})]_{\infty}$  mit zusätzlicher verlinkter Phosphanyl-Funktionalität wird auch genau dieses Strukturmotiv gefunden.<sup>[177]</sup> Die zickzackförmige Kolumnarstruktur **7** ist das klassische Strukturmotiv der Stammverbindung  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$ .<sup>[178]</sup> Lineare Kolumnarstrukturen **6** werden i. d. R. nur für solche Cp-Kaliumverbindungen gefunden, die über einen sehr großen sterischen Anspruch verfügen (z. B.  $[\text{K}\{1,2,4\text{-SiMe}_3(\text{C}_5\text{H}_2)\}]_{\infty}$ ).<sup>[179]</sup> Die Ursache der Verkippung, die z. B. zu einer zickzackförmigen Kolumnarstruktur in  $[\text{KCp}]_{\infty}$  führt, ist bis heute nicht vollständig verstanden und beruht wahrscheinlich auf einem komplexen Zusammenspiel zwischen ionischen,  $\pi$ -bindenden und nichtbindenden Wechselwirkungen.<sup>[180]</sup> Der Grad der Abwinkelung wurde mit der Polarisierbarkeit<sup>[181]</sup> sowie dem Ionenradius<sup>[182]</sup> des Zentralatoms korreliert. In der Molekülstruktur von  $[\text{KL7}]_{\infty}$  ist die Verkippung das Resultat der Koordination des THF-Moleküls und der verlinkten Phosphazenen-Funktion.

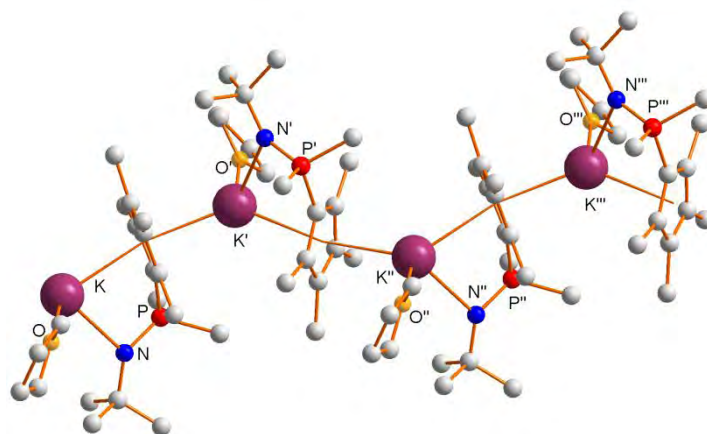
Festzuhalten bleibt zunächst, dass der CpPN-Ligand chelatartig an das Kaliumion gebunden ist, was bedeutet, dass sich der Phosphazenen-Donor gegen die Koordination eines weiteren THF-Moleküls durchgesetzt hat, da die Kristallisation aus THF-Lösung erfolgte. Das Kaliumatom ist aufgrund der chelatartigen Koordination des CpPN-Liganden mit einem Bisswinkel von  $\angle(\text{N1-K1-Cp}_{\text{(zentroid)}}) = 78.0(1)^{\circ}$  stark verzerrt tetraedrisch von zwei Cp-Ringen, dem Phosphazenen-Stickstoff- und dem THF-Sauerstoffatom umgeben. Es besitzt somit die Koordinationszahl 8 (wenn angenommen wird, dass der Cp-Ring formal drei Koordinationsstellen einnimmt).

**Tabelle 14:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindung **KL7**.

Abstände in Å		Winkel in °	
Cp(1) <sub>(zentroid)</sub> -K1	2.921(1)	$\Sigma \angle(N)$	358.7(5)
N1-K1	2.889(2)	N1-K1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	78.0(1)
O1-K1	2.730(2)	C1-P1-N1-C12	172.5(3)
C1-P1	1.759(3)	K-K <sub>„</sub> -K <sub>„„</sub>	134.4(1)
N1-P1	1.565(2)	C1-P1-N1	107.5(1)
Cp(2) <sub>(zentroid)</sub> -K1 <sup>12</sup>	2.868(1)	K-Cp <sub>(zentroid)</sub> -K <sub>„</sub>	168.0(1)
C1-C2	1.440(4)		
C2-C3	1.404(5)		
C3-C4	1.422(4)		
C4-C5	1.399(4)		
C1-C5	1.447(5)		

<sup>12</sup> = Cp(2)<sub>(zentroid)</sub> ist das Zentroid des Cp-Rings, der zum CpPN-System des Nachbarmoleküls in der Polymerkette gehört.

Der Bindungsabstand vom Zentrum des Cp-Rings des CpPN-Chelatliganden zum Kaliumatom beträgt  $d(\text{Cp}(1)_{(\text{zentroid})}\text{-K1}) = 2.921(1) \text{ Å}$  und ist damit etwas länger als z. B. in der Referenzverbindung  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)$  ( $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-K}) = 2.78 \text{ Å}$ ).<sup>[183]</sup> Der relativ große Bindungsabstand lässt sich mit der Koordination der zwei zusätzlichen Donoren, also letztlich der hohen Koordinationzahl am Kaliumatom, erklären. Die Wechselwirkung des gleichen Cp-Rings mit dem Kaliumatom der nächsten „Monomereinheit“ liegt in der gleichen Größenordnung, was sich in dem relativ kurzen Bindungsabstand von ( $d(\text{Cp}(2)_{(\text{zentroid})}\text{-K1}) = 2.868(1) \text{ Å}$  ausweist. In der Stammverbindung  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$  betragen die Abstände ( $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-K}) = 2.808$  und  $2.848 \text{ Å}$ ).<sup>[182]</sup> Bei der Verbindung  $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{thf})]_\infty$  werden K-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Abstände von  $2.821(2)$  und  $2.792(2) \text{ Å}$  gefunden,<sup>[179]</sup> wobei der „intramolekulare“ Abstand ebenfalls etwas länger ist als der Abstand zum Cp-Ring der benachbarten „Monomereinheit“.

**Abbildung 20:** Ausschnitt aus der Kristallpackung von **[KL7]**<sub>∞</sub>.

In beiden verlinkten Cp-Verbindungen des Kaliums neigt der Ligand somit eher zur Verbrückung als zur Chelatbildung. Der Winkel  $\angle(\text{K-Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-K}_{„})$  ist mit  $168.0(1)^\circ$  etwas weiter entfernt von der idealen Linearität, wie in der solvensfreien Kristallstruktur von  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$  mit  $175.2^\circ$ <sup>[182]</sup> oder in  $[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{thf})]_\infty$  mit  $173.10(4)^\circ$ .<sup>[177]</sup> Der Grad der Verkipfung, der sich über den Winkel  $\angle(\text{K-K}'\text{-K}'')$  bemessen lässt, beträgt  $134.4(1)^\circ$  und ist vergleichbar mit dem Winkel, welcher in  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$  erhalten wird ( $138.0^\circ$ ).<sup>[184]</sup>

Mit  $d(\text{N1-K1}) = 2.889(2) \text{ \AA}$  liegt der Stickstoff-Kalium-Abstand in dem Bereich, der für neutrale *N*-Donoren gefunden wird (z. B.  $d(\text{N1-K1}) = 2.825\text{--}2.906(2) \text{ \AA}$  in einem TMEDA-Addukt;<sup>[185]</sup> zum Vergleich:  $d(\text{N1-K1}) = 2.770\text{--}2.803 \text{ \AA}$  in  $\text{K}(\text{hmds})$ ).<sup>[186]</sup> Der Sauerstoff-Kalium-Abstand liegt mit  $d(\text{O1-K1}) = 2.730(2) \text{ \AA}$  im üblichen Bereich für O-K-Bindungslängen zu THF-Molekülen.<sup>[187]</sup>

Während die C1-P1-Bindung gegenüber dem Liganden **L7-H** mit  $d(\text{C1-P1}) = 1.759(3) \text{ \AA}$  erwartungsgemäß<sup>[75]</sup> etwas verlängert ist (Bindungslängen des Liganden **L7-H**, siehe Tabelle 10), wird für die P-N-Bindungslänge mit  $d(\text{C1-P1}) = 1.565(2) \text{ \AA}$  ein extrem kurzer Abstand gefunden, wie er in klassischen Iminophosphoran-Strukturmotiven beobachtet wird ( $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{PPh}_3$ ;  $d(\text{P-N}) = 1.553(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[111]</sup> Dieser Befund ist auf den hohen Grad der elektronischen und sterischen Absättigung des Kaliumatoms zurückzuführen. Da in der Folge der Kalium-Stickstoff-Abstand relativ lang ist, die Winkelsumme um das N-Atom mit  $358.7(5)^\circ$  jedoch eindeutig  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung anzeigt, kann eine starke Wechselwirkung mit dem Phosphoratom erfolgen, was in einem sehr kurzen Bindungsabstand resultiert. Die mittlere  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslänge mit  $1.42(2) \text{ \AA}$  sowie die maximale Bindungslängendifferenz  $\Delta_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}})$  mit  $0.05(2) \text{ \AA}$  unterscheiden sich nur minimal von den erhaltenen Werten im zugehörigen Liganden **L7-H**.

## 9 Zusammenfassung

Cyclopentadienylphosphazen-Ligandensysteme besitzen aufgrund ihrer strukturellen und elektronischen Beschaffenheit gute Voraussetzungen für die Stabilisierung reaktiver früher Übergangsmetall-Komplexe und deren Anwendung in katalytischen Prozessen. Zur Darstellung dieser Liganden hat sich die STAUDINGER-Reaktion verschiedener Cyclopentadienylphosphine mit sterisch anspruchsvollen Aziden etabliert. In dieser Arbeit wurden neue CpPN-Ligandensysteme mit *tert*-butylsubstituiertem Cp-Ring (**L5-H**, **L6-H**, **L9-H**, **L10-H**)\* und *tert*-butylsubstituiertem N-Atom (**L7-H**) dargestellt und allesamt *via* Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Kristallstrukturen der *P*-Amino-cyclopentadienyliden-phosphorane zeigen eine ausgeprägte, strukturelle Vielfalt in der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Ligandeneinheiten, die hauptsächlich auf „*edge-to-face*“-Wechselwirkungen mit Bindungen zwischen  $\text{Cp}\cdots\text{H-N}$ ,  $\text{Cp}\cdots\text{H-CP}$  und  $\text{Ar}\cdots\text{H-N}$ -Gruppen basieren. Die *tert*-butylsubstituierten Cyclopentadienylphosphine zeigen ausgeprägte Isomerisierungstendenzen im Rahmen [1,5]-prototroper Umlagerungen, die durch NMR-Studien aufgeklärt wurden. Bei dem *P*-Cyclopentadienyl-iminophosphoran **L8-H** wurde erstmalig für solche Ligandensysteme ein Isomer gefunden, welches durch phosphotrope [1,5]-Verschiebung entstanden ist. Mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung von  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2$  wurde die Grundlage für den Aufbau von „super-elektronenreichen“ CpPN-Ligandensystemen geschaffen. Bei der Umsetzung von  $t\text{BuN}_3$  mit verschiedenen Cyclopentadienylphosphinen wurde beobachtet, dass in Abhängigkeit vom

---

\* **L5** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L8** =  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2\text{NSiMe}_3)$ , **L9** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Substitutionsgrad des Cyclopentadienylphosphins in 3- und 4-Position bei der STAUDINGER-Reaktion eine *iso*-Buteneliminierung erfolgt. Diese Substratabhängigkeit war Motivation für die Durchführung mechanistischer Studien unter Ausnutzung des Deuterium-induzierten-*Shifts* auf die Verschiebungswerte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die durchgeführten Studien belegen, dass die *iso*-Buteneliminierung mechanistisch durch eine intramolekulare Protonenübertragung von der *tert*-Butyl-Gruppe auf den Cp-Ring eingeleitet wird. Es gelang die Darstellung der *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane **Lig1**-H<sub>2</sub>,\* **Lig2**-H<sub>2</sub>, **Lig3**-H<sub>2</sub> und **Lig4**-H<sub>2</sub>, wobei für **Lig1**-H<sub>2</sub> und **Lig2**-H<sub>2</sub> repräsentative Vertreter dieser Substanzklasse erstmalig kristallographisch charakterisiert wurden. Bei Versuchen zur Darstellung sterisch anspruchsvoller *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane aus **L8**-H *via* Me<sub>3</sub>Si-Abspaltung wurden klare Belege für die hohe Labilität der P-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Bindung gefunden. Dieser Befund wurde durch die Kristallstruktur von Ph<sub>2</sub>PNHDip(O) bestätigt, die bei Kristallisationsversuchen von [**L1**TiCl<sub>3</sub>] erhalten wurde. Mit der Kristallstruktur von [KL7(thf)]<sub>∞</sub> ist es erstmals gelungen das Strukturmotiv für eine CpPN-Alkalimetallverbindung aufzuklären. Dabei wurde eine literaturbekannte zickzack-förmige „*head-to-tail*“ verbrückte Kolumnarstruktur gefunden.

---

\* **Lig1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, **Lig2** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, **Lig3** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, **Lig4** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PM<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.



## 10 Literatur

- [1] P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- [2] Bei der Reaktionskontrolle *via* protonenbreitbandenkoppelter  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie können die Proben direkt aus der Lösung entnommen und anschließend analysiert werden. Die Methode profitiert von dem mit einer natürlichen Häufigkeit von 100% vorkommenden  $^{31}\text{P}$ -Kern, der mit einem Kernspin von  $\frac{1}{2}$  über ein hohes gyromagnetisches Verhältnis verfügt.
- [3] L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell, University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [4] (a) J.H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 6-9; (b) J.H. Shin, B.M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5155-5159.
- [5] V.V. Kotov, E.V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D.A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678-691.
- [6] (a) N.S. Hillesheim, M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 1776-1782; (b) N.S. Hillesheim, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [7] N.S. Hillesheim, *laufende Dissertation*, Marburg, **2010**.
- [8] C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Marburg, **2009**.
- [9] S. Böttger, *laufende Diplomarbeit*, Marburg, **2010**.
- [10] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646.
- [11] (a) P. Molina, M.J. Vilaplana, *Synthesis* **1994**, 1197-1198; (b) H. Stolzenberg, B. Weinberger, W.P. Fehlhammer, F.G. Pühlhofer, R. Weiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *21*, 4263-4271; (c) T.W. Chiu, Y.H. Liu, K.M. Chi, Y.S. Wen, K.L. Lu, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6425-6430.
- [12] N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3622-3631.
- [13] (a) D.G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339-1374; (b) A. Dobado, H. Martinez-Garcia, J.M. Molina, M.R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8461-8471; (c) D.B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4307-4313.
- [14] U. Wannagat, R. Munstedt, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, *29*, 233-237.
- [15] (a) A.W. Johnson, W.C. Kaska, K.A.O. Starzewski, D.A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons Verlag, New York, **1993**; pKs-Werte in DMSO und ACN siehe: (b) T. Rodima, V. Mäemets, I. Koppel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2637-2644.
- [16] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [17] (a) E.F.V. Striven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297-368; (b) F.P. Cossio, C. Alonso, B. Lecea, M. Acerbe, G. Rubiales, F. Palacios, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2839-2847.
- [18] R.W. Reed, B. Santarsiero, R.G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4292-4300.
- [19] Y.G. Golobolov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.
- [20] beispielhaft: (a) K. Huynh, A.J. Lough, M.A.M. Forgeron, M. Bendle, A.P. Soto, R.E. Wasylshen, I. Mannes, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7905-7916; (b) G.R. Gómez, I. Fernandez, F.L. Ortiz, R.D. Price, M.G. Davidosn, M.F. Mahon, J.A.K. Howard, *Organometallics* **2007**, *26*, 514-518.
- [21] beispielhaft: (a) K.T.K. Chan, L.P. Spencer, J.D. Masuda, J.S.J. McCahill, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 381-390; (b) L. Boubekeur, L. Ricard, N. Mézailles, P.L. Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 1065-1074; (c) D. Aguilar, M. Contel, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, *Organometallics* **2007**, *26*, 4604-4611; (d) P. Braunstein, J. Pietsch, Y. Chauvin, A. DeCian, J. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 387-393; (e) C.C. Brown, C. Glotzbach, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9626-9632.
- [22] beispielhaft: C-H. Qui, S-B. Zhang, J-H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3946-3950.
- [23] M. Witt, H.W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1163-1181.
- [24] E.W. Abel, S.A. Muckeljohn, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 107-111.
- [25] M. Sauthier, J. Fornies-Camer, L. Toupet, R. Reau, *Organometallics* **2000**, *19*, 553-562.
- [26] (a) M.T. Reetz, E. Bohres, R. Goddard, *Chem. Commun.* **1998**, 935-936; (b) J.M. Brunel, O. Legrand, S. Reymond, G. Buono, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5807-5808.
- [27] (a) K. Kreischer, J. Kipke, M. Bauerfeind, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1023-1029; (b) L. Boubekeur, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 1065-1074; (c) L. LePichon, D.W. Stephan, X. Gao, Q. Wang, *Organometallics* **2002**, *21*, 1362-1366.
- [28] (a) L.P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gauld, D.W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3841-3854; (b) L. Beaufort, F. Benvenuti, L. Delaude, A.F. Noels, *J. Molec. Catal. A : Chem.* **2008**, *283*, 77-82.
- [29] D. Zhu, P.H.M. Budzelaar, *Organometallics* **2008**, *27*, 2699-2705.

- [30] (a) C.A. Wheaton, B.J. Ireland, P.G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 1282-1285; (b) S. Marks, R. Köppe, T.K. Panda, P.W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7096-7100.
- [31] (a) R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N.J. Taylor, K.J. Wiacek, S.P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507; (b) C. Qi, S. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 70-73; (c) R. Vollmerhaus, P. Shao, N.J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731-2733.
- [32] D.W. Stephan, F. Guerin, R.E. von Haken Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046-2048.
- [33] (a) Y.G. Golobolov, I.N. Zhmurova, I.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-472; (b) Y.G. Golobolov, I.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.
- [34] (a) C. Widauer, H. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *10*, 1659-1664; (b) P. Molina, C. López-Leonardo, J. Llamas-Botía, C. Foces-Foces, C. Fernández-Castaño, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9629-9642.
- [35] M. Alajarin, C. Conesa, H.S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1811-1814.
- [36] J.E. Leffler, R.D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235-5246.
- [37] (a) F.L. Lin, H.M. Hoyt, H. van Halbeek, R.G. Bergman, C.R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2686-2695; (b) J.E. Leffler, R.D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235-5246.
- [38] Y.G. Golobolov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.
- [39] (a) J.E. Leffler, Y. Tsuno, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 902-906; (b) T.A. van der Kaap, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 915-924.
- [40] A.W. Johnson, W.C. Kaska, K.A.O. Starzewski, D.A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons Verlag, New York, **1993**.
- [41] H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 483-486.
- [42] D. Guo, X. Yang, T. Liu, Y. Hu, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 75-78.
- [43] K.A. Rufanov, A.R. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- [44] C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, *25*, 4927-4930.
- [45] P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, *26*, 6793-6804.
- [46] J. Sundermeyer, K.A. Rufanov, A.R. Petrov, M. Elfferding, M. Winkentette, Internationales Patent, WO/2009/068000, **2009**.
- [47] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [48] R.P. Hughes, J.R. Lomprey, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 653-656.
- [49] M.T. Blankenbuehler, J.P. Selegue, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 268-274 (siehe auch hier zitierte Literatur).
- [50] T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- [51] N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [52] (a) E. Fluck, R. Braun, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1986**, *29*, 23; (b) M.A. Howells, R.D. Howells, N.C. Baenzinger, D.J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5366-5370; (c) T.A. Mastryukova, M.I. Kabachnik, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 1012-1029.
- [53] (a) O.I. Kolodyazhnyi, L.A. Repina, Y.G. Golobolov, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, *44*, 1275-1282; (b) O.I. Kolodyazhnyi, V.P. Kukhar, *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 1992-2001.
- [54] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, N.K. Hangaly, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 197-199.
- [55] A.R. Petrov, *Dissertation*, Marburg, **2008**.
- [56] (a) T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104-124; (b) G. Wilkinson, T.S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 32-37.
- [57] (a) W.R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *17*, 1009-1013; (b) H.P. Fritz, C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 313-319.
- [58] V.A. Mironov, E.V. Sobolev, A.N. Elizarova, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1939-1958.
- [59] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983-996.
- [60] (a) J. Szymoniak, J. Besancon, A. Dormond, C. Moise, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1429-1432; (b) F. Mathey, J.-P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690; (c) W.-K. Wong, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2901-2909; (d) K.A. Fallis, G.K. Anderson, N.P. Rath, *Organometallics* **1992**, *11*, 885-888.
- [61] (a) J.E. Bentham, E.A.V. Ebsworth, H. Moretto, D.W.H. Rankin, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 640; (b) P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 222-233.
- [62] G.G. Garvin, T.J. Sloan, R. Puddephatt, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1797-1802.

- [63]  $C_5Me_4HPPPh_2$ : H. Schumann, T. Ghodsi, L. Esser, E. Hahn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 591-594;  $C_5Me_4HPMe_2$ : M. Visseaux, A. Dormond, M.M. Kubicki, C. Moise, D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 95-106.
- [64] C. Lichtenberg, M. Elfferding, L. Finger, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *17*, 2000-2006.
- [65] L. Finger, *Bachelorarbeit*, Marburg, **2009**.
- [66] R. Broussier, E. Bentabet, P. Mellet, O. Blacque, P. Boyer, M.M. Kubicki, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 365-373.
- [67] (a) Y.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406; (b) C.D. Hall, B.R. Tweedy, N. Lowther, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *123*, 341-358.
- [68] (a) D.H. Valentine Jr., J.H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, *16*, 2437-2460; (b) M.C. Simpson, D.J. Cole-Hamilton, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 163-207.
- [69] S.E. Chaouch, J-C. Guillemain, T. Karpati, T. Veszpremi, *Organometallics* **2001**, *20*, 5405-5412.
- [70] (a) S.A. Reiter, S.D. Noai, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 511-519; (b) K.W. Kottsieper, U. Kühner, O. Stelzer, *Tetrahedron Asymm.* **2001**, *12*, 1159-1169; (c) P. Kilian, A.M.Z. Slawin, *Dalton Trans.* **2007**, 3289-3296; (d) P.W. Dyer, J. Fawcett, M.J. Hanton, R.D.W. Kemmitt, R. Padda, N. Singh, *Dalton Trans.* **2003**, 104-113; (e) A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman, C.A. Stewart, T.C. Wright, *Organometallics* **1983**, *2*, 1692-1693.
- [71] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, J. Tirré, *Dalton Trans.* **2007**, 1891-1897.
- [72] D. Gudat, H.M. Schiffner, N. Nieger, D. Stake, A.J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8857-8862.
- [73] (a) Y. Ehleiter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 923-930; (b) S. Ito, H. Miyake, M. Yoshifuji, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 917-927; weitere kristallographisch erfasste Cyclopentadienylphosphine stammen aus dem eigenen Arbeitskreis (siehe Dissertation von A.R. Petrov oder N.K. Hangaly).
- [74] W. Plass, G. Heckmann, E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *54*, 181-186.
- [75] M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [76] K. Yokota, T. Kohsaka, K. Ito, N. Ishihara, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5041-5048.
- [77] G. Kollbach, *Dissertation*, Bochum, **2000**.
- [78] (a) H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1771-1773; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1695-1697; (b) K. Hafner, M. Suda, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 341-342; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1976**, *15*, 104-105.
- [79] K.J. Stone, R.D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849-1853.
- [80] J. Thiele, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 666-673.
- [81] A.R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K.A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 4157-4165.
- [82] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [83] B. Deschamps, F. Methey, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1983**, *17*, 317-323.
- [84] A.R. Barron, *Organometallics* **1995**, *14*, 3581-3583.
- [85] A. Almenningen, L. Fernholt, A. Haaland, *J. Organometall. Chem.* **1978**, *145*, 109-119.
- [86] D.A. Wierda, A.R. Barron, *Polyhedron* **1989**, *8*, 831.
- [87] N.K. Hangaly, *laufende Dissertation*, Marburg, **2010**.
- [88] (a) N.C. Norman, N.L. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 27-54; (b) C-A. Carraz, D.W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 3791-3796; (c) M. Rastätter, P.W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5287-5291.
- [89] L. Horner, A. Gross, *Liebigs Ann.* **1955**, *591*, 117-134.
- [90] G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Liebigs Ann.* **1961**, *650*, 1-20.
- [91] X. Liu, N. Thirupathi, I.A. Guzei, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7431-7440 (siehe auch hier zitierte Literatur).
- [92] V.P. Kukhar, L.F. Kasukhin, M.P. Ponomarchuk, A.N. Chernenka, M.Y. Antipin, Y.T. Struchkov, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *44*, 149-153.
- [93] N.K. Hangaly, A.R. Petrov, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, in preparation.
- [94] F. Schröder, *Diplomarbeit*, Marburg, **2010**.
- [95] (a) P. Molina, C. Lopez-Leonardo, J. Llamas-Botia, C. Foces-Foces, C. Fernandez-Castano, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9629-9642; (b) P.M. Fresneda, M. Castaneda, M.A. Sanz, P. Molina, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1655-1657.

- [96] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, Thieme-Verlag, 7. überarbeitete Auflage, **2005**.
- [97] C. Widauer, H.-J. Grützmaier, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659-1664.
- [98] (a) G.A. Olah, *Angew. Chem.* **1973**, 5, 183-234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 173-211; (b) G.A. Olah, E.B. Baker, M.B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1360-1373; (c) G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J.G. Shih, V.V. Krishnamurthy, G.D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T.M. Gund, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2764-2772.
- [99] J. Sabo, J. Hiti, R.C. Fort, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 250-251.
- [100] beispielhaft: H. Hopf, T. Laue, M. Zander, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 441-442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 432-433.
- [101] T. Okazaki, H. Isobe, T. Kitagawa, K. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2053-2062.
- [102] (a) H.W. Geluk, J.L.M.A. Schlattmann, *Tetrahedron* **1968**, 24, 5369-5377; (b) W.H.W. Lunn, E. Farkas, *Tetrahedron* **1968**, 24, 6773-6776.
- [103] G.A. Olah, J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 933-938.
- [104] I. Kuntz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1967**, 5, 193-203.
- [105] R.C. Burrows, B.F. Crowe, *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, 22, 465-473.
- [106] (a) J.J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 241-249; für nichtresonanzstabilisiertes Ylid, z. B.  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  ( $d(\text{P}-\text{CYlid}) = 1.66 \text{ \AA}$ ), siehe: (b) U. Casellato, D. Ajo, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Crystallogr. Spectros. Res.* **1988**, 18, 583-588; (c) J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 350-365.
- [107] M.B. Gholivand, A. Babakhanian, M. Joshaghani, *Anal. Chim. Acta* **2007**, 584, 302-307.
- [108] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus: An outline of its chemistry, biochemistry and technology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**; entnommen aus: D.P. Gates, R. Ziembinski, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2367-2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2277-2279.
- [109] G. Trouve, R. Broussier, B. Gautheron, M.M. Kubicki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, 47, 1966-1967.
- [110] J. Barkley, M. Ellis, S.J. Higgins, M.K. McCart, *Organometallics* **1998**, 17, 1725-1731.
- [111] G.K.S. Prakash, M.A. Stephenson, J.G. Shih, G.A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3215-3217.
- [112] D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, R. Seip, H. Schmidbaur, G. Blaschke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 827-830.
- [113] P. Laavanya, B.S. Krishnamoorthy, K. Panchanatheswaran, M. Manoharan, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, 716, 149-158.
- [114] (a) J.H. Brownie, M.C. Baird, H. Schmider, *Organometallics* **2007**, 26, 1433-1443; (b) J.H. Brownie, *Dissertation*, Kingston, Ontario, Canada, **2007**.
- [115] H.R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie*, Band 1, 2. Auflage, Salle + Sauerländer, Frankfurt, **1992**.
- [116] J. Laynez, M. Menendez, J.L.S. Velasco, A.L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 709-713.
- [117] E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1244-1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1210-1250.
- [118] P. Kovacic, N.O. Brace, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 172-173.
- [119] Diese Methodik ist zur Abschätzung der Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung wohl etabliert: (a) R. Parthasarathi, V. Subramanian, *Chemistry and Materials Science*, **2006**, 1-50; häufig werden allerdings auch die Abstände zwischen dem an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Wasserstoff- und Heteroatom als Kriterium für die Stärke der Wechselwirkung herangezogen: (b) R.A. Klein, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 128-133; bei Verwendung des  $\text{H}\cdots\text{X}$ -Abstandes als Kriterium für die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung werden für idealisierte Lagen berechnete H-Atome häufig gegenüber in der Differenzfourierkarte lokalisierten H-Atomen als vorteilhaft angesehen: (c) F.A. Cotton, R.L. Luck, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3210-3213.
- [120] (a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-452; (b) R.S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7384-7391.
- [121] S. Harder, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1852-1860 (siehe auch hier zitierte Literatur).
- [122] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [123] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320-5374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188-5240 (siehe auch hier zitierte Literatur).
- [124] S. Patai, *The Chemistry of the Azido Group*, Interscience, London, **1971**.
- [125] L. Horner, M. Jordan, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1980**, 8, 225-234.
- [126] J.C. Bottaro, P.E. Penwell, R.J. Schmitt, *Synth. Comm.* **1997**, 27, 1465-1467.

- [127] R. Dammel, *Dissertation*, Frankfurt, **1986**.
- [128] Synthese aus  $\text{Me}_3\text{CONO}_2$ : P. Margaretha, S. Solar, O.E. Polansky, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 410-411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 412-413.
- [129] S.R. Sandler, W. Karo, *Organic functional group preparations*, Vol. 2, Academic Press, New York, **1971**.
- [130] A. Pancrazi, Q. Khuong-Huu, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2337-2343.
- [131] (a) A.L. Logothetis, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 749-754; (b) R.A. Abramovitch, E.P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 430-433.
- [132] W. Pritzkow, D. Timme, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *32*, 178-189.
- [133] J.A. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2959-2960.
- [134] H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1891-1899.
- [135] J.R. Goerlich, M. Farkens, A. Fischer, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 707-715.
- [136] (a) H. Schmidbaur, G. Blaschke, F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 757; (b) H. Schmidbaur, G. Blaschke, F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1987**, *33b*, 1556; (c) H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 19-25.
- [137] K.A.O. Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *26*, 8486-8494.
- [138] H. Weizman, *J. Chem. Ed.* **2008**, 294-296.
- [139] H. Strehlow, J. Frahm, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1975**, *79*, 57-62.
- [140] (a) V.G. Pogorelyi, I.P. Gragerov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 875-890; (b) G.A. Yousif, J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *23*, 6428-6431.
- [141] z. B.: M.B. Hursthouse, N.P.C. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1043-1047.
- [142] Y. Asabe, Y. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3482-3483.
- [143] K. Ibrom, G. Kohn, K.-U. Boeckmann, R. Kraft, P. Holba-Schulz, L. Ernst, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4111-4113 (siehe auch hier zitierte Literatur).
- [144] S. Berger, H. Künzer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 321-322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 321-322.
- [145] M. Sawada, Y. Takai, C. Chong, T. Hanafusa, S. Misumi, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 231-233.
- [146] S.-G. Lee, S.-E. Yoo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, *10*, 393-394.
- [147] (a) Z. Majerski, M. Zuanic, B. Metelko, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1721-1726; (b) S. Berger, H. Künzer, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1327-1329; (c) S. Berger, H. Künzer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5019-5022; (d) R.H. Martin, J. Moriau, N. Defay, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 179-185.
- [148] (a) [1,5]-Shifts: M.J.S. Dewar, E.F. Healy, J.M. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2666-2667; (b) S. McLean, C.J. Webster, R.J.D. Rutherford, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1555-1559; (c) [1,7]-Shifts: J.E. Baldwin, V.P. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8223-8228.
- [149] (a) G. Schroeder, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1992**, *46*, 51-55; (b) J.H. Kim, K.T. Leffek, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 592-596.
- [150] E.V. Ryltsev, I.F. Tsymbal, *Theor. Exp. Chem.* **1979**, *15*, 273-280.
- [151] H.L. Ammon, G.L. Wheeler, P.H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- [152] D.P. Gates, R. Ziembinski, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, I. Mannes, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2367-2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2277-2279.
- [153] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, New-York, **2004**.
- [154] (a) W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 1452-1456; (b) O. Alhomaidan, C. Beddie, G. Bai, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1991-1998.
- [155] L. Birkofer, A. Ritter, S.M. Kim, *Chem Ber.* **1963**, *96*, 3099-3100.
- [156] M.J.P. Harger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1882-1887.
- [157] M. Murray, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Phys. Org.* **1971**, 1714-1719.
- [158] H. Alper, L.C. Damude, *Organometallics* **1982**, *1*, 579-581.
- [159] P.M. Miller, D.A. Widdowson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 411-415.
- [160] (a) A.A. El-Dahshan, Ahsanullah, J. Rademann, *Peptide Science* **2010**, *94*, 220-228; (b) M. Cooke, Jr., D.L. Burman, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4955-4963; (c) M. Gouterman, C.R. Connell, P. Sayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 642-644.
- [161] Y. Kawamura, T. Oda, Y. Iwano, M. Tsukayama, T. Horie, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *73*, 121-125.

- [162] U. Siemeling, L. Kölling, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3277–3279.
- [163] M. Aydemir, A. Baysal, N. Gürbüz, I. Özdemir, B. Gümgüma, S. Özkar, N. Caylak, L.T. Yildirim, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 17–24.
- [164] T. Stefan, R. Janoschek, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 282–288.
- [165] P.C. Jha, A. Krishnan, P.K. Das, S. Ramasesha, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2873–2881.
- [166] (a) T. Schareima, R. Kempe, T. Schareina, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1591–1594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1521–1523; (b) S. Ugaonkar, M. Nagarajan, J.G. Verkade, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8921–8924.
- [167] D.P. Catsoulacos, B.R. Steele, G.A. Herapoulos, M. Micha-Screttas, C.G. Screttas, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4575–4578.
- [168] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2–6; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7316–7319.
- [169] B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [170] P. Kübler, *Diplomarbeit*, Marburg, **2010**.
- [171] F. Laquai, *Forschungspraktikum*, AK Sundermeyer, Marburg, **2001**.
- [172] (a) Review: P.M. Budzelaar, J. Engelberts, *Organometallics* **2003**, *22*, 1562–1576; (b) A.-M. Sapse, P.v.R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A theoretical and experimental overview*, Wiley VCH Verlag, New York, **1995**.
- [173] (a) C. Lambert, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187–1199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1129–1140 (b) W.N. Setzer, P.v.R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; (c) E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781–4788; (d) S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H.F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7959–7962.
- [174] G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2008**, *27*, 3–14.
- [175] (a) V.V. Kotov, C. Wang, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2007**, *26*, 6258–6262; K. Kunz, J. Pflug, A. Bertuleit, R. Fröhlich, E. Wegelius, G. Erker, E.-U. Würthwein, *Organometallics* **2000**, *19*, 4208–4216.
- [176] U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495–1526.
- [177] H.H. Karsch, V.W. Graf, M. Reisky, *Chem. Commun.* **1999**, 1695–1696.
- [178] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V.M. Rayon, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 55–82.
- [179] M.J. Harvey, T.P. Hanusa, M. Pink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1128–1130.
- [180] V.N. Sapunov, K. Kirchner, R. Schmid, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 143–185.
- [181] M. Guido, G. Gigli, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1397–1402.
- [182] R.E. Dinnebier, S.v. Smaalen, F. Olbrich, S. Carlson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 964–968.
- [183] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 563–564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 583–584.
- [184] R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858.
- [185] P.C. Andrews, D.R. Baker, R.E. Mulvey, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1839–1841.
- [186] K.F. Tesh, T.P. Hanusa, J.C. Huffman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *29*, 1584–1586.
- [187] (a) U. Englich, K. Hassler, K. Ruhland-Senge, F. Uhlig, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3532; (b) H. Viebrock, T. Panther, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 19–25.

# Kapitel 2: CpPN-Komplexe des Zirkoniums

---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>70</b>
<b>1.1</b>	<b>Varianten von CGCs .....</b>	<b>70</b>
1.1.1	Modifikationen der Substituenten am Metallzentrum .....	71
1.1.2	Modifikationen des Cp-Fragments .....	71
1.1.3	Modifikationen des Amido-Fragments .....	72
1.1.4	Modifikationen der <i>ansa</i> -Brücke .....	72
1.1.5	Variationen des Metallzentrums .....	73
<b>1.2</b>	<b>Struktur-Wirkungsbeziehungen in CGCs der 4. Gruppe .....</b>	<b>73</b>
<b>1.3</b>	<b>CGCs in der Katalyse anderer chemischer Reaktionen .....</b>	<b>74</b>
<b>1.4</b>	<b>Synthese von CGCs .....</b>	<b>74</b>
1.4.1	Salzmetathese .....	75
1.4.2	Amineliminierung .....	76
1.4.3	Alkaneliminierung .....	76
<b>1.5</b>	<b>CGCs mit Cyclopentadienylphosphazen-Ligandmotiv .....</b>	<b>77</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>79</b>
<b>3</b>	<b>Salzmetathetische Umsetzungen .....</b>	<b>79</b>
<b>4</b>	<b>CpPN-Komplexe über Alkaneliminierung .....</b>	<b>83</b>
<b>4.1</b>	<b>Umsetzungen mit <math>\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4</math> .....</b>	<b>84</b>
4.1.1	Synthese, Nebenprodukte, Eigenschaften .....	84
4.1.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	86
4.1.3	Kristallographische Charakterisierung .....	87
4.1.4	Eintopfsynthese zu CpPN- <i>Neosilyl</i> -Komplexen .....	98
<b>4.2</b>	<b>Umsetzungen mit <math>\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4</math> .....</b>	<b>99</b>
4.2.1	Synthese von CpPN-Benzyl-Spezies .....	99
4.2.2	NMR-Charakterisierung .....	100
4.2.3	Vergleich der Alkyl-Präkursoren und mechanistische Diskussion der Metallierungsreaktion .....	101
4.2.4	Kristallographische Charakterisierung .....	104
<b>4.3</b>	<b>Umsetzungen mit <math>\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}</math> .....</b>	<b>106</b>
4.3.1	Synthese .....	106
4.3.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung .....	107
4.3.3	Kristallographische Charakterisierung .....	108
<b>5</b>	<b>Kationische CpPN-Alkyle .....</b>	<b>115</b>

<b>5.1</b>	<b>Umsetzungen mit BCF .....</b>	<b>115</b>
5.1.1	Reaktionen von CpPN- <i>Neosilyl</i> -Komplexen mit BCF .....	115
5.1.2	Reaktionen von CpPN- <i>Neosilyl</i> -Komplexen mit [HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ] .....	124
5.1.3	Aktivierung von CpPN-Benzyl-Komplexen .....	127
5.1.4	Versuch der Darstellung einer dikationischen Spezies .....	130
<b>5.2</b>	<b>Thermische Stabilität der CpPN-Alkyle.....</b>	<b>133</b>
<b>6</b>	<b>CpPN-Komplexe über Amineliminierung .....</b>	<b>136</b>
<b>6.1</b>	<b>Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse .....</b>	<b>136</b>
<b>6.2</b>	<b>Strukturelle Vielfalt von Amido-CpPN-Zirkonium-Komplexen.....</b>	<b>138</b>
<b>6.3</b>	<b>Chirale Amido-CpPN-Zirkonium-Komplexe.....</b>	<b>143</b>
<b>7</b>	<b>Darstellung von Trichlorido-CpPN-Komplexen .....</b>	<b>144</b>
7.1	Umsetzung mit HCl/Dioxan .....	144
7.2	Umsetzung mit Me <sub>3</sub> SiCl .....	145
7.3	Charakterisierung der Trichlorido-Derivate .....	146
7.4	Kristallographische Charakterisierung.....	147
<b>8</b>	<b>Moleküldynamik in Lösung .....</b>	<b>150</b>
8.1	Koordinations-Dissoziationsgleichgewichte .....	150
8.2	Pseudorotation .....	160
<b>9</b>	<b>Sterisch besonders anspruchsvolle CpPN-Zirkonium-Komplexe .....</b>	<b>161</b>
9.1	Scheitern der klassischen Syntheserouten.....	161
9.2	Erprobung neuer Syntheserouten .....	162
9.3	Transmetallierung .....	164
9.4	Kristallographische Charakterisierung.....	166
<b>10</b>	<b>Derivatisierungsreaktionen und Reaktivitätsstudien .....</b>	<b>168</b>
10.1	Alkylierung von Chlorido-CpPN-Komplexen .....	168
10.2	Alkoxo- und Imido-CpPN-Spezies.....	171
10.2.1	Metallierungsreaktionen.....	171
10.2.2	Salzmetathesen .....	173
10.3	Alkyliden-CpPN-Spezies .....	175
10.3.1	Durchgeführte Reaktionen .....	176



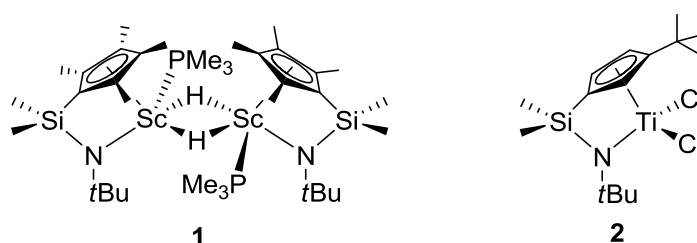
10.3.1	Charakterisierung eines dinuklearen Phosphoniomethylen-CpPN-Komplexes .....	178
<b>10.4</b>	<b>Weitere Reaktivitätsstudien .....</b>	<b>184</b>
10.4.1	Umsetzungen mit Kohlenmonoxid.....	184
10.4.2	Umsetzungen mit Isonitrilen .....	191
10.4.3	Umsetzungen mit <i>N,N</i> , <i>-Diisopropylcarbodiimid</i> .....	192
10.4.4	Umsetzung mit Phenylacetylen .....	192
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>197</b>
<b>12</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>201</b>

---

# 1 Einleitung

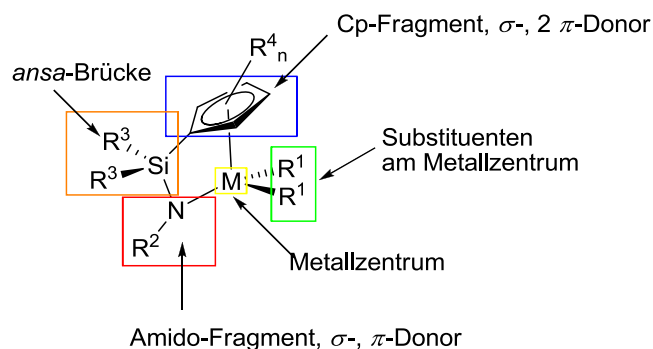
## 1.1 Varianten von CGCs

Verbrückte Halbsandwich-Amido-Komplexe mit kurzer *ansa*-Funktion werden in Hinblick auf ihre Chelatspannung als *Constrained-Geometry*-Komplexe (CGCs) bezeichnet. Der am besten untersuchte Vertreter dieser Substanzklasse basiert auf dem dianionischen Cyclopentadienylsilylamido-Liganden, deren erste Komplexverbindungen im Jahr 1990 von BERCAW und Mitarbeitern<sup>[1]</sup> am Beispiel eines scandiumbasierten Einkomponenten-Polymerisationskatalysators **1** und kurze Zeit später von OKUDA<sup>[2]</sup> anhand eines Titanorganyls **2** vorgestellt wurden. CGCs zeigen besonders hohe Aktivitäten in der Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisation. Gegenüber Metallocen-Derivaten werden durch das größere Platzangebot in der molekularen Tasche des katalytisch aktiven Zentrums signifikant erhöhte Einbauraten des sterisch anspruchsvolleren  $\alpha$ -Olefins ermöglicht.



**Abbildung 1:** Die ersten veröffentlichten CGCs auf Basis des CpSiN-Liganden.<sup>[1,2]</sup>

Ein CGC kann formal in fünf voneinander unabhängige Molekülbereiche aufgeteilt werden. Dies ist beispielhaft in Abbildung 2 anhand eines klassischen CGCs mit CpSiN-Ligandsystem dargestellt: 1. Substituenten am Metallzentrum (grün), 2.  $\pi$ -Donor-Einheit (blau), 3. Amido-Fragment (rot), 4. *ansa*-Brücke (orange), 5. Art des Metallzentrums (gelb).



**Abbildung 2:** Überblick über die verschiedenen Molekülbereiche eines CGCs.

Jeder dieser Molekülbereiche bietet zahlreiche Möglichkeiten Modifikationen am Komplexdesign vorzunehmen, um so die sterischen und elektronischen Eigenschaften des CGCs gezielt einzustellen. Der folgende Abschnitt soll anhand von ausgewählten Beispielen einen kurzen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Variationen dieser Komplexklasse geben. Wenn nicht ausdrücklich anders betont, werden dabei Komplexe der 4. Gruppe behandelt, welche für diese Komplexklasse die dominierenden Elemente darstellen.

### 1.1.1 Modifikationen der Substituenten am Metallzentrum

Als Produkte der klassischen Syntheserouten zu CGCs werden Chlorido-, Amido- oder Alkyl-Derivate erhalten. Die Substituenten am Metallzentrum können durch geeignete Derivatisierungsreaktionen nahezu beliebig ineinander umgewandelt werden. Es wurde darüber berichtet, dass sich die Chlorido-Derivate durch Umsetzung mit  $\text{LiNMe}_2$  in die entsprechenden Amido-Derivate überführen lassen.<sup>[3]</sup> Andererseits sind zahlreiche Wege beschrieben, um Amido- in Chlorido-Derivate zu überführen. Dazu gehören z. B. die Umsetzungen mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ .<sup>[5]</sup> Für die Überführung der Chlorido-Derivate in Alkyl-Spezies wurden Umsetzungen mit Lithium-Alkylen,<sup>[6]</sup> Kalium-Alkylen und GRIGNARD-Reagenzien<sup>[7]</sup> beschrieben. Ebenso möglich ist der selektive Austausch eines Chlorido-Liganden gegen eine Cp-Einheit.<sup>[8]</sup> Durch Umsetzung mit  $\text{MgBu}_2$  gelang der selektive Zugang zu Monoalkylchlorido-Derivaten.<sup>[9]</sup> Amido-Derivate lassen sich häufig durch Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{AlMe}_3$  in die zugehörigen Methyl-Derivate überführen.<sup>[10]</sup>

### 1.1.2 Modifikationen des Cp-Fragments

Modifikationen im Cp-Fragment haben einen signifikanten Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften eines CGCs. Zu den klassischen Cp-Fragmenten, die bei CGCs eingesetzt werden, gehören Cyclopentadienyl-, Tetramethylcyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Reste.<sup>[11]</sup> Zahlreiche Studien haben sich mit alkyl- und arylsubstituierten Cp-Fragmenten wie z. B.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}, i\text{Bu}, \text{Bz}$ )<sup>[12]</sup> oder mit anellierten<sup>[13]</sup> und sogar heterocyclischen Ringsystemen beschäftigt.<sup>[14]</sup> In einem tridentaten Ligandsystem **3** wurde die Cp-Einheit symmetrisch über zwei *ansa*-Brücken mit Amido-Funktionalitäten verknüpft.<sup>[15]</sup> Des Weiteren wurden CGCs mit  $\omega$ -Alkenyl-substituierten Cp- und Indenyl-Fragmenten **4** dargestellt, in denen die terminal gebundene Alken-Funktionalität als hemilabiler Ligand fungieren kann.<sup>[16]</sup>

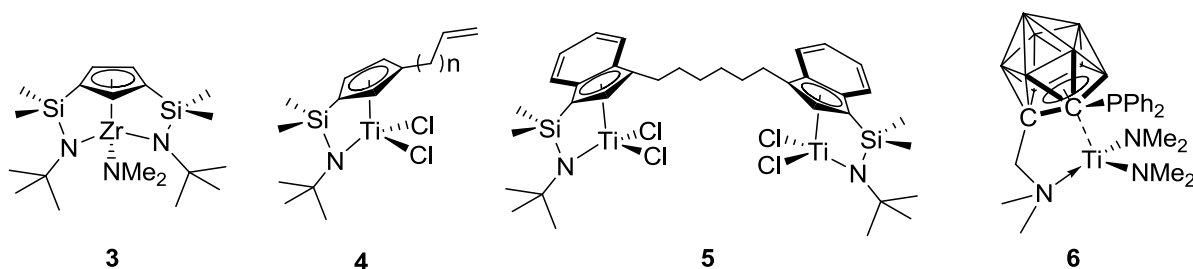


Abbildung 3: Verschiedene Variationen der Cp-Einheit in CGCs.

Durch Verlinkung zweier Cp-Fragmente über eine Kohlenwasserstoffkette wurden bimetallische CGCs **5** synthetisiert.<sup>[17]</sup> In mehreren unabhängig voneinander durchgeführten Studien wurde gezeigt, dass dinukleare CGCs aufgrund kooperativer Effekte vorteilhafte Eigenschaften in der Polymerisationskatalyse besitzen.<sup>[18]</sup> Zahlreiche aktuelle Arbeiten beschäftigen sich mit der Substitution des Cp-Fragments  $[\text{CpM(IV)}]^{3+}$  durch eine isolobale Dicarbolliid-Einheit  $[(\text{Dcab})\text{M(IV)}]^{2+}$  ( $\text{Dcab} = \text{nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ ), wodurch die Ladung des Fragments, unter Erhalt der Koordinationsgeometrie und der beteiligten Grenzorbitale um eine Einheit reduziert wird.<sup>[19]</sup> Wird die Dicarbolliid-Einheit über eine Methylen-Brücke mit

einer sterisch wenig anspruchsvollen Dimethylamino-Gruppe verknüpft **6**,<sup>[20]</sup> so reduziert sich die formale Elektronenzahl des kationischen Zentrums um zwei. Zudem wird die sterische Abschirmung des Metalls im Vergleich zur Amido-Funktion vermindert, wodurch die LEWIS-Acidität des Metallzentrums verglichen mit klassischen *CGCs* signifikant gesteigert werden kann.

### 1.1.3 Modifikationen des Amido-Fragments

Veränderungen im Amido-Fragment beeinflussen, ähnlich wie Variationen der Cp-Einheit, sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften des resultierenden *CGCs*. In klassischen *CGCs* auf Basis des CpSiN-Systems wurde von alkyl- und arylsubstituierten Amido-Fragmenten inklusive chiraler Varianten berichtet.<sup>[21]</sup> *CGCs* mit tridentaten Ligandsystem **7** können durch einen zusätzlichen neutralen oder anionischen Donor im Amido-Fragment erzeugt werden. Der Komplex **8** mit monoanionischen Hydrazido-Fragment kann dabei in Abhängigkeit von den Substituenten am Metallzentrum  $\eta^1$  oder  $\eta^2$  gebunden sein.<sup>[22]</sup> Es wurden sowohl *CGCs* mit zusätzlichen harten<sup>[23]</sup> (O, N) als auch mit weichen (S, P)<sup>[24]</sup> Donoren hergestellt. Des Weiteren wurde die Amido-Funktion durch ein isoelektronisches Carbanion-Fragment,<sup>[25]</sup> durch isoelektronische  $\text{RO}^-$ -<sup>[66,26]</sup> sowie isovalenzelektronische  $\text{R}_2\text{P}^-$ -Baupruppen substituiert (**9**).<sup>[27]</sup> Carborane eignen sich nicht nur als Cp-Analoga, sondern können auch die Amido-Einheit ersetzen.<sup>[28]</sup> Bimetallische *CGCs* (**10**) können durch die Verknüpfung zweier Amido-Fragmente über eine Kohlenwasserstoffkette erhalten werden.<sup>[29]</sup>

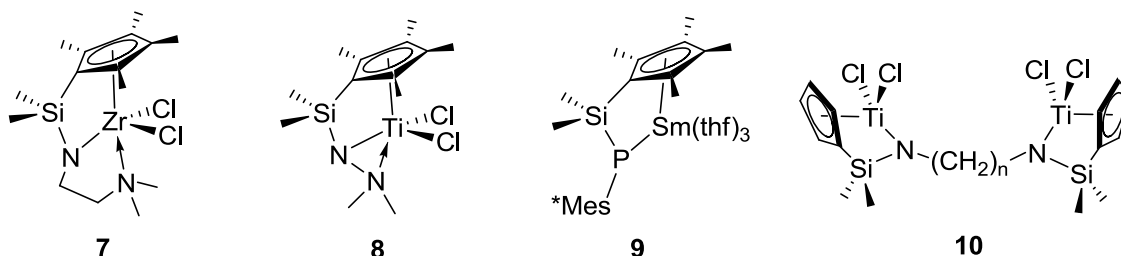


Abbildung 4: Verschiedene Typen von *CGCs* durch Modifikationen im Amido-Fragment.

### 1.1.4 Modifikationen der *ansa*-Brücke

Silyl-Brücken sind nach wie vor die am meisten verwendeten Stukturmotive für *ansa*-Funktionen, da sie eine hohe thermische Stabilität und chemische Inertheit besitzen und sich synthetisch einfach einführen lassen. Wird eine Methylgruppe gegen ein Hydrid- oder Chloridion substituiert, entsteht neben einem chiralen *CGC* zudem eine „reactive site“ für die chemische Immobilisierung auf einem heterogenen Trägermaterial.<sup>[30]</sup> Neben Silicium sind nur wenige andere Elemente für die Brückenfunktion verwendet worden. Dazu gehören neben Bor<sup>[31]</sup> (**11**) und  $\text{sp}^2$ - (**12**) sowie  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff<sup>[32]</sup> auch Phosphor (**13**).<sup>[33]</sup> Daneben wurde eine ganze Reihe von längeren *ansa*-Brücken über zwei oder drei Silicium-<sup>[34]</sup> oder auch Kohlenstoffatome beschrieben.<sup>[35]</sup>

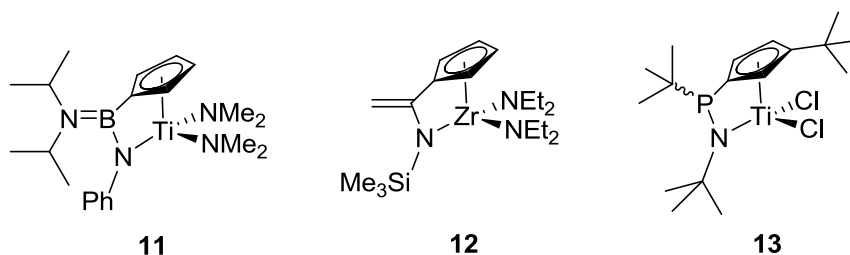


Abbildung 5. CGCs mit Monoelementbrücken ohne Silicium.

### 1.1.5 Variationen des Metallzentrums

CpSiN-Komplexe wurden intensiv für die Übergangsmetalle der 3. und 4. Gruppe, die Lanthanoide<sup>[36]</sup> und die Actinoide erforscht. CGCs des Vanadiums wurden in allen zugänglichen Oxidationsstufen (+2, +3, +4 und +5) synthetisiert.<sup>[37]</sup> Für die höheren Homologe Niob und Tantal<sup>[38]</sup> sind hingegen nur CGCs in der Oxidationsstufe +5 bekannt. Relativ gut erforscht sind auch CGCs der 6. Gruppe für Chrom in der Oxidationsstufe +3, für Molybdän in den Oxidationsstufen +4, +5 und +6 und für Wolfram in der Oxidationsstufe +6.<sup>[37]</sup> Für späte Übergangsmetalle sind Komplexe mit CG-Ligandmotiv deutlich seltener beschrieben worden. Exemplarische Beispiele finden sich für Fe(+2),<sup>[2]</sup> Ru(+2),<sup>[39]</sup> und Rh(+1).<sup>[40]</sup>

## 1.2 Struktur-Wirkungsbeziehungen in CGCs der 4. Gruppe

Die ersten systematischen Untersuchungen von Struktur-Wirkungsbeziehungen in Hinblick auf eine effektive Olefinpolymerisierung gehen auf STEVENS zurück.<sup>[41]</sup> Dieser zeigte in empirischen Studien, dass die Katalysatoreffizienz von CGCs sowie die Fähigkeit zur Comonomerinsertion von  $\alpha$ -Olefinen tendenziell mit einer höheren Elektronendichte am Metallzentrum korreliert, wobei diese sowohl über den Cp-Ring (Indenyl < C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> < C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)<sup>[42]</sup> als auch über die Substituenten am Stickstoffatom (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < *t*Bu) reguliert werden kann. Theoretische Arbeiten von YANG und Mitarbeitern bestätigten diesen Trend und fanden eine Korrelation der katalytischen Aktivität mit abnehmender Nettoladung am Metallzentrum.<sup>[43]</sup> Neben der Elektronendichte am Metallzentrum besitzt die Natur der *ansa*-Brücke einen sehr starken Einfluss auf die Katalysatoraktivität und die Comonomerinsertionsrate. Für CpSiN-Komplexe zeigte sich die klare Tendenz, dass mit spitzer werdendem Bisswinkel  $\angle(\text{Cp}_{\text{centroid}}-\text{M}-\text{N})$  beide Faktoren deutlich zunehmen.<sup>[41]</sup> KUNZ *et al.* fanden hingegen bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität von CpSiO-Komplexen, dass ein spezieller sterischer „constrained effect“ keine Notwendigkeit für exzellente Katalysatoreigenschaften eines CGCs sind.<sup>[44]</sup> Vergleiche zwischen der SiMe<sub>2</sub>-Brücke und der (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Brücke, die beide einen ähnlichen  $\angle(\text{Cp}_{\text{centroid}}-\text{M}-\text{N})$ -Winkel aufweisen, zeigen zudem einen elektronischen Einfluss der *ansa*-Brücke: die SiMe<sub>2</sub>-Brücke bewirkt eine höhere Katalysatoraktivität, aber eine geringere Comonomerinsertionsrate. SAKAI und KOJIMA untersuchten in einer theoretischen Arbeit den Einfluss verschiedener *ansa*-Brücken auf den Initialisierungsschritt der Ethen-Polymerisation.<sup>[45]</sup> Dabei fanden sie, dass die Wärmetönung für die Bildung des Ethen-Adduktes mit der Elektronegativität des Brückenatoms korreliert. Bei der Untersuchung des Einflusses des Metallzentrums auf die

Polymerisationsaktivität und die Comonomerinsertionsrate zeigte sich für CGCs der allgemeine Trend, dass Titan-Komplexe deutlich effizienter sind als die des Zirkoniums.<sup>[46]</sup> Dies steht in Kontrast zu bekannten Tendenzen aus der Metallocen-Chemie, in der Zirkoniumverbindungen oft deutlich höhere Aktivitäten zeigen.<sup>[47]</sup> Eine der höchsten bisher gefundenen Aktivitäten in der Copolymerisation von Ethen mit  $\alpha$ -Olefinen wurde beim Einsatz von 3-aminosubstituierten Indenyl-Derivaten [ $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>X(SiMe<sub>2</sub>NtBu)TiCl<sub>2</sub>] mit **X** = 3-NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> erzielt (70882 g/mmol·h·bar in der Ethen/1-Octen-Copolymerisation).<sup>[48]</sup> Die in diesem speziellen Fall mit Indenyl-Komplexen erzielten extrem hohen Aktivitäten sind eine Folge der elektronenschiebenden Eigenschaften der Amino-Funktion, die zu einem „*ring-slippage*“ in Richtung des *ipso*-Cp-Atoms führen, wobei näherungsweise eine  $\eta^3$ -Koordination und somit eine deutlich offenere Koordinationssphäre um das Metallzentrum induziert wird. Diese herausragenden Aktivitäten werden nur noch durch die von MILLER und Mitarbeiter entwickelten sterisch besonders anspruchsvollen Fluorenylsysteme übertroffen, die in der Ethen/1-Octen-Polymerisation Aktivitäten bis 86727 g/mmol·h·bar erreichen.<sup>[49]</sup>

Chirale CGCs sind aufgrund ihrer offenen Struktur i. d. R. nicht in der Lage hohe Stereoselektivitäten bei der Polymerisation prochiraler Olefine zu induzieren. So wird für mittels CGCs hergestelltes Polypropylen weitgehend unabhängig von chiralen Elementen, generell ataktisches Polymer erhalten, wobei meist eine geringfügige Präferenz für die Bildung syndiotaktischer Polymere gefunden wird.<sup>[50]</sup>

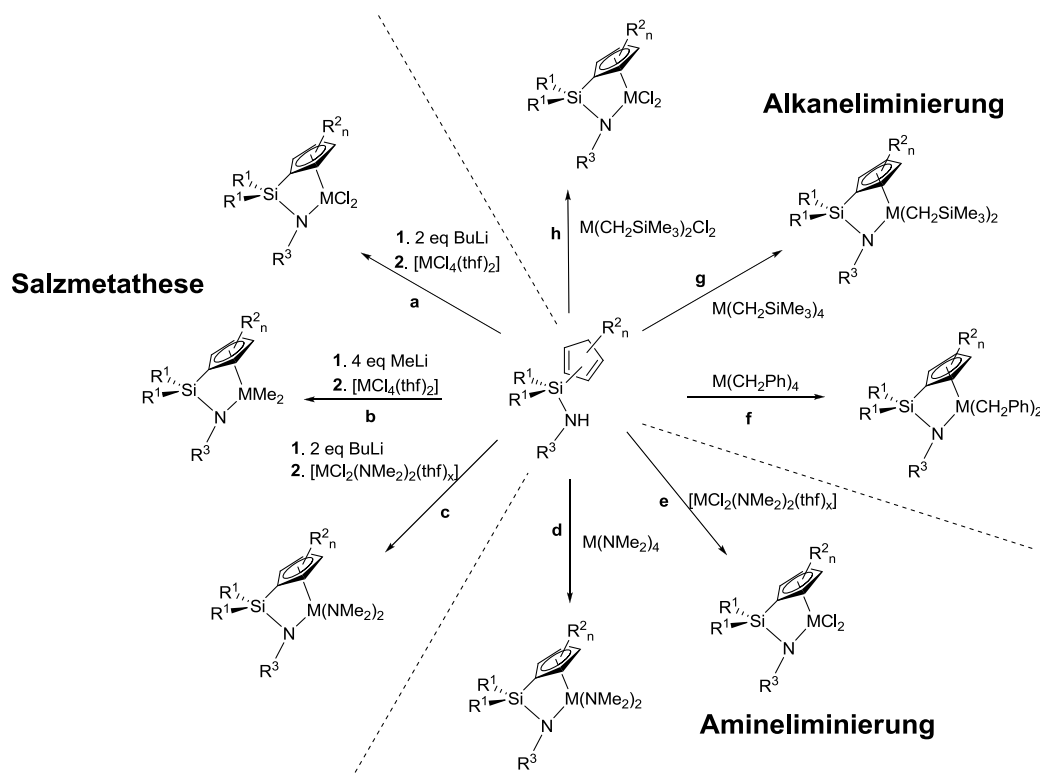
### 1.3 CGCs in der Katalyse anderer chemischer Reaktionen

Neben der breiten und effektiven Verwendbarkeit der CGCs in der Polymerisationskatalyse wird diese Katalysatorklasse auch in anderen relevanten Umsetzungen als Katalysator eingesetzt. Neben Komplexen der 4. Gruppe spielen hier vor allem Seltenerdmetallkomplexe eine übergeordnete Rolle. Dominierend sind katalytische Hydrohetero-Funktionalisierungsreaktionen wie die Hydroaminierung (siehe betreffenden Abschnitt), die Hydroborierung,<sup>[51]</sup> die Hydrophosphonierung<sup>[52]</sup> und die Hydrosilylierung.<sup>[53]</sup> Daneben wurden CGCs auch als Katalysatoren für die Hydrogenierung von Iminen,<sup>[54]</sup> Carbaluminierungsreaktionen<sup>[9]</sup> sowie in der stereoselektiven Kupplung von terminalen Alkinen mit Isonitrilen<sup>[55]</sup> und der Dimerisierung von Alkinen verwendet.<sup>[56]</sup> Vor dem Hintergrund, dass Decamethyl-Lanthanocen [Ln( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>R] (R = H, Alkyl) die CH-Aktivierung von gesättigten und ungesättigten organischen Substraten erlaubt,<sup>[57]</sup> wurden CGCs des Ytterbiums in der CH-Aktivierung von aromatischen Substraten eingesetzt und zeigten dort eine hohe Aktivität.<sup>[58]</sup> Kürzlich wurden CGCs der 4. Gruppe erstmalig als Katalysatoren für photoinduzierte und thermische C-H- und C-C-Aktivierungsreaktionen eingesetzt.<sup>[59]</sup>

### 1.4 Synthese von CGCs

Für die Darstellung von CGCs haben sich drei generelle Synthesestrategien etabliert: 1) Salzmetathese, 2) Amineliminierung und 3) Alkaneliminierung. Im folgenden Abschnitt sollen für jede dieser drei Syntheserouten übliche Präkursoren der 4. Gruppe vorgestellt und

die Stärken und Schwächen jedes einzelnen Verfahrens näher beleuchtet werden. In Schema 1 finden sich neben der Aufteilung in die drei allgemeinen Synthesestrategien auch Skizzierungen der am häufigsten eingesetzten Ausführungsformen jeder Methode unter Verwendung der üblichen Präkursoren. Erläuterungen dazu finden sich in der jeweiligen Passage des folgenden Abschnitts.



**Schema 1:** Die drei gängigsten Methoden zur Darstellung von CGCs unter Verwendung der am weitesten verbreiteten Varianten am Beispiel von CpSiN-Komplexen; M = Ti, Zr, Hf.

### 1.4.1 Salzmetathese

Die Salzmetathese ist die Synthesestrategie, die von BERCAW<sup>[1]</sup> und OKUDA<sup>[2]</sup> erfolgreich zur Synthese der ersten CGCs verwendet wurde. Bei der Salzmetathese wird von Metallsalzen der Liganden ausgegangen, wobei standardmäßig für die Metallierung Lithiumorganylen wie z. B. MeLi, BuLi oder *t*BuLi verwendet werden. Die vollständig metallierte Spezies wird dann mit den entsprechenden Metallchloriden oder deren THF-Addukten wie z. B.  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ ,<sup>[2]</sup>  $\text{ZrCl}_4$ ,<sup>[60]</sup>  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ <sup>[61]</sup> oder  $\text{HfCl}_4$ <sup>[60]</sup> umgesetzt, um zu den entsprechenden CGCs zu gelangen (a, Schema 1). Dabei werden die THF-Addukte üblicherweise bevorzugt eingesetzt, da diese aufgrund ihrer verminderten LEWIS-Acidität oft zu selektiveren Reaktionsabläufen führen.<sup>[62]</sup> Zudem lassen sie sich einfacher hochrein herstellen, verfügen über eine bessere Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und sind leichter handhabbar.<sup>[63]</sup> Salzmetathesen funktionieren i. d. R. recht gut für sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme. Beim Einsatz nichtsubstituierter Cp-Fragmente oder kleiner Substituenten am Stickstoffatom werden sehr häufig, mit steigender Tendenz in Richtung größer werdendes Metallzentrum, als Nebenreaktionen, die Bildung von *at*-Komplexen<sup>[5,64]</sup> oder von *spirozyklischen* Metallocenderivaten<sup>[65]</sup> gefunden. Beispiele für solche Nebenreaktionen wurden für die

Umsetzungen mit  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ ,<sup>[66]</sup>  $\text{ZrCl}_4$ ,<sup>[42]</sup>  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ <sup>[66]</sup> und  $[\text{HfCl}_4(\text{thf})_2]$ <sup>[67]</sup> beschrieben. Die Tendenz zur Bildung von metallocenartigen Nebenprodukten wächst zudem mit steigender Polarität des Lösungsmittels.<sup>[67]</sup> Eine Variante der Salzmetathese, bei der sowohl der Zeitbedarf als auch die Ausbeuteverluste minimiert werden, ist die von RESCONI und Mitarbeitern<sup>[68]</sup> entwickelte Eintopfsynthese, bei welcher der Ligand zunächst mit einem zweifachen Überschuss an Metallierungsreagenz (z. B. 4 eq MeLi für CpSiN-Systeme) und anschließend direkt mit dem entsprechenden Metallhalogenid umgesetzt wird (**b**, Schema 1). Als Reaktionsprodukt wird dabei die entsprechende Methyl-Spezies erhalten. Eine andere Möglichkeit die Selektivität der Salzmetathese zu erhöhen, ist die Verwendung von gemischtsubstituierten Chlorido-/Amido-Präkursoren wie z. B.  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$ <sup>[66,69]</sup> oder  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**c**, Schema 1).<sup>[70]</sup>

### 1.4.2 Amineliminierung

Bei der Syntheseroute über die Amineliminierung werden in der Regel sehr selektive und annähernd quantitative Reaktionsumsätze beobachtet (**d**, Schema 1). Die Bildung von metallocenartigen Verbindungen wurde bei Zugabe der Edukte in äquimolaren Mengen bisher nicht beobachtet. Synthetische Probleme können hingegen auftreten, wenn das umzusetzende Ligandensystem thermodynamisch wenig acide ist oder bedingt durch einen hohen sterischen Anspruch über eine verminderte kinetische Acidität verfügt.<sup>[71]</sup> Besonders Fluorenylligand-Vorstufen, die neben einem recht hohen  $pK_s$ -Wert<sup>[72]</sup> einen hohen sterischen Anspruch besitzen, sind ungeeignete Substrate für diese Syntheseroute. Aus rein thermodynamischen Gesichtspunkten sollte eine Reaktion zwischen einem Metallamid und einer BRÖNSTEDT-Säure prinzipiell möglich sein, falls die Säure einen  $pK_s$ -Wert besitzt, der unter dem des eliminierten Amins  $\text{HNR}_2$  liegt ( $pK_s \sim 35$ ).<sup>[73]</sup> Mit gemischtsubstituierten Chlorido-/Amido-Präkursoren wie z. B.  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$ <sup>[74]</sup> und  $[\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)_3]$ <sup>[75]</sup> können über den Weg der Amineliminierung häufig auch direkt Chlorido-Komplexe dargestellt werden (**e**, Schema 1). Allerdings wurde in manchen Fällen im Vergleich zu  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ <sup>[76]</sup> eine geringfügig verminderte Reaktivität von gemischtsubstituierter Verbindungen wie z. B.  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$ <sup>[77]</sup> beobachtet.<sup>[78]</sup> Homoleptische Titanamide wie z. B.  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ <sup>[79]</sup> sind nochmal deutlich weniger reaktiv<sup>[80]</sup> als die entsprechenden Zirkonium-Homologa (z. B.  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ), so dass permethylierte Cp-Einheiten auf diese Weise i. d. R. nicht metalliert werden können.<sup>[81]</sup> Hingegen ist die Metallierung von CGC-Ligandmotiven mit Indenyl- und Monomethylcyclopentadienyl-Fragmenten beschrieben worden.<sup>[82]</sup> Im Falle des Liganden  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HSiMe}_2\text{NHNMe}_2$  gelang unter Anwendung sehr harscher Reaktionsbedingungen (4 h, 130°C, kein Lösungsmittel, exc.  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ) sogar die Metallierung einer permethylierten Cyclopentadienyl-Einheit.<sup>[83]</sup>

### 1.4.3 Alkaneliminierung

Die Alkaneliminierung ist vor allem in der Darstellung von CGCs der 3. Gruppe etabliert,<sup>[84]</sup> wobei die hochreaktiven Alkyl-Präkursoren häufig erst *in situ* hergestellt werden.<sup>[85]</sup> Für die Darstellung von CGCs der 4. Gruppe ist die Syntheseroute deutlich weniger verbreitet als die Salzmetathese und die Amineliminierung. Als Edukte werden üblicherweise homoleptische Benzyl-Derivate verwendet (**f**).<sup>[86]</sup> Vorteilhaft gegenüber der Amineliminierung ist die etwas

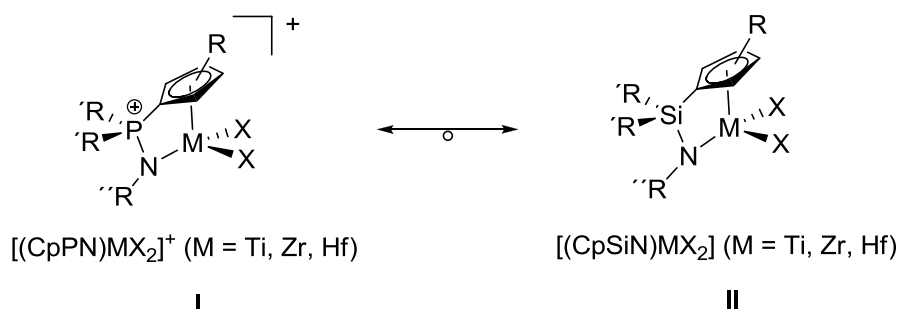


höhere Basizität der eingesetzten Alkylverbindungen, wodurch diese Reaktionen thermodynamisch stärker begünstigt sind. Für den  $pK_S$  von Toluol wird in der Literatur ein Wert von 41.2 angegeben.<sup>[87]</sup> Von Nachteil sind hingegen die geringere thermische Stabilität der Präkursoren sowie die größere Neigung zur Bildung von *spiro*-Verbindungen bei der Metallierungsreaktion.<sup>[88]</sup> Letzteres ist vor allem für die größeren Elemente Zirkonium und Hafnium eine häufig beobachtete Nebenreaktion.<sup>[89]</sup> Für die Metallierung von Bis(amidosilyl)cyclopentadienyl-Liganden wurde die folgende Reihenfolge in Richtung abnehmender Reaktivität gefunden:  $M(\text{CH}_2\text{Ph})_4 > M(\text{NMe}_2)_4$  mit  $M = \text{Zr} \gg \text{Ti}$ .<sup>[90]</sup> Titanalkyle sind zwar weniger reaktiv, führen aber häufig zu deutlich selektiveren Reaktionsabläufen.<sup>[91]</sup> Die thermische Stabilität der homoleptischen Alkyle nimmt tendenziell im Einklang mit der thermodynamischen Stabilität der Metall-Kohlenstoffbindung<sup>[92]</sup> in der Reihenfolge  $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf}$  zu (die *Neosilyl*-Derivate des Titans und Zirkoniums sind in etwa gleich stabil).<sup>[93]</sup> Die homoleptischen Benzyl-Derivate ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) sind bei RT in Lösung thermisch instabil (langsamer Zerfall) und lichtempfindlich, wobei die Lichtempfindlichkeit interessanterweise für Zirkonium höher ist als für Titan.<sup>[94]</sup> Homoleptische *Neopentyl*-Derivate<sup>[95]</sup> wurden trotz ihrer relativ hohen thermischen Stabilität bisher nur wenig als Präkursoren eingesetzt, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass kationische Spezies der 4. Gruppe mit *Neopentyl*substituenten zu  $\beta$ -Methyl-Eliminierungsreaktionen neigen.<sup>[96]</sup> Homoleptische *Neosilyl*-Präkursoren ( $M(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ ,  $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) besitzen eine ähnliche thermische Stabilität wie die Tetrabenzyle<sup>[97]</sup> und sind gängige Präkursoren für Metallierungsreaktionen (**g**).<sup>[98]</sup> Allerdings wurden sie bisher bei der Darstellung von CGCs der 4. Gruppe nur sehr selten verwendet.<sup>[99]</sup> Verbindungen des Typs  $\text{ZrR}_x\text{Cl}_{4-x}$  mit  $x = 1-4$  sind bekannt für  $R = \text{Neopentyl}$ ,<sup>[100]</sup> *Neosilyl* (außer  $x = 1$ ),<sup>[101,102]</sup> und Benzyl.<sup>[94a,103]</sup> Trotz der Tatsache, dass die gemischtsubstituierten Verbindungen tendenziell thermisch instabiler sind als die entsprechenden homoleptischen Derivate, sind die meisten dennoch relativ gut handhabbar und wurden bereits mit Erfolg in Alkaneliminierungsreaktionen eingesetzt.<sup>[104]</sup> Durch ihre erhöhte kinetische Basizität führten sie in einigen Fällen zu erfolgreichen Umsetzungen, wo die klassischerweise eingesetzten homoleptischen Verbindungen wie  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  versagten.<sup>[105]</sup>

## 1.5 CGCs mit Cyclopentadienylphosphazen-Ligandmotiv

Seit Entdeckung der *Constrained-Geometry*-Katalysatoren zu Beginn der 1990er Jahre, wurde dieses Themengebiet sowohl industriell, als auch universitär intensiv erforscht und rasant weiterentwickelt. Auf der Suche nach neuen CGCs, die über modifizierte oder verbesserte katalytische Eigenschaften verfügen, wurden eine Vielzahl an Veränderungen ausgehend von dem ursprünglichen CpSiN-System vorgenommen, wodurch eine sehr große Anzahl verschiedener Komplexsysteme entwickelt worden ist. Ligandmodifikationen spielen bei der Entwicklung neuer und effizienter Präkatalysatoren eine Schlüsselrolle.<sup>[106]</sup> Neben Bor- und Kohlenstoff wird Phosphor als gut geeignetes Element für die Besetzung der verbrückenden Position von *ansa*-Verbindungen angesehen.<sup>[33,107]</sup> Unter der Prämisse wurde von SUNDERMEYER und Mitarbeitern eine neue Klasse von CGCs entwickelt, in welchen die Silylamido- gegen eine Phosphazen-Einheit substituiert wurde.<sup>[108]</sup> Da Phosphor über einen vergleichbaren Kovalenzradius wie Silicium verfügt,<sup>[109]</sup> sind die Veränderungen im

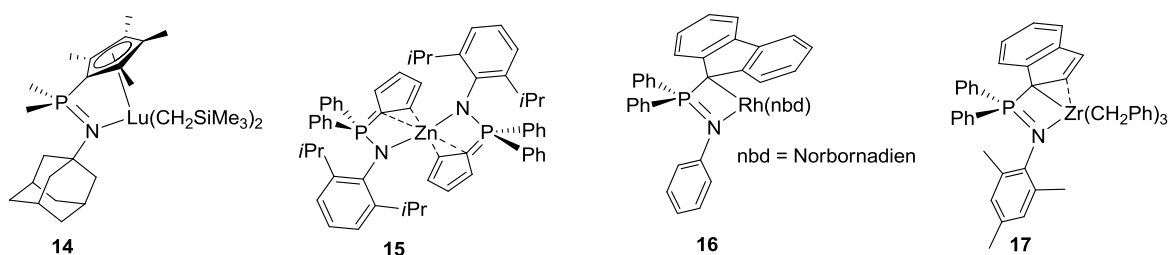
Vergleich zum CpSiN-System hauptsächlich elektronischer Natur.<sup>[110]</sup> Formal sind CpSiN-Komplexe der 4. Gruppe (**II**) isoelektronisch zu kationischen CpPN-Komplexen der 4. Gruppe (**I**) (Schema 2).



**Schema 2:** Isolobalbeziehung zwischen CpSiN-Komplexen und kationischen CpPN-Komplexen der 4. Gruppe.

Aus der isoelektronischen Beziehung und dem vergleichbaren Kovalenzradius der Elemente Phosphor und Silicium war eine starke strukturelle und elektronische Verwandtschaftsbeziehung zwischen **I** und **II** zu erwarten. Diese Hypothese wurde durch DFT-Rechnungen von BOURISSOU und Mitarbeitern untermauert (siehe auch Abschnitt Polymerisationskatalyse, Kapitel 3.1.7).<sup>[111]</sup>

Die Synthese des ersten Cyclopentadienylphosphazen-CG-Komplexes wurde 2005 von SUNDERMEYER und Mitarbeitern anhand des Lutetium-Komplexes **14** beschrieben (Abbildung 6).<sup>[112]</sup> WINKENSTETTE beschäftigte sich 2006 im Rahmen seiner Diplomarbeit mit Cyclopentadienylphosphazen-Komplexen ausgewählter Elemente des p- und d-Blocks. Unter anderem gelang ihm dabei die vollständige Charakterisierung des Zink-Komplexes **15**.<sup>[113]</sup> BOURISSOU und Mitarbeiter berichteten 2006 von dem ersten CGC des Rh(I) und verwendeten zu dessen Stabilisierung ein CpPN-Ligandensystem mit Fluorenyl-Einheit **16** als Cp-Analogon.<sup>[114]</sup>



**Abbildung 6:** Beispielhafte Vertreter von vollständig charakterisierten CpPN-Komplexen.

Die CpPN-Chemie der 4. Gruppe wurde von den Arbeitskreisen um SUNDERMEYER und BOURISSOU unabhängig voneinander entwickelt. Es folgte 2007 eine Arbeit über indenyl- (IndHPPPh<sub>2</sub>NR mit R = Ph, Mes, Dip) und fluorenylsubstituierte (FluHPPPh<sub>2</sub>NR mit R = Ph, Mes, Dip) CpPN-Liganden und deren Komplexierung an Zirkonium (z. B. **17**).<sup>[85]</sup> 2008 wurde die Darstellung und Charakterisierung einer Serie unterschiedlich substituierter CpPN-Ligandensysteme beschrieben (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHR mit R = Ad, Dip; C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHR mit R = Ad, Dip; C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHR mit R = SiMe<sub>3</sub>, Ad, Dip).<sup>[108]</sup> In einer Patentschrift wurde 2009 über den synthetischen Zugang zu einer Reihe von CpPN-Komplexen der Seltenerdmetalle sowie der 4. Gruppe berichtet.<sup>[115]</sup> Daneben wurden im Arbeitskreis SUNDERMEYER in Diplom- und

Doktorarbeiten verschiedene Metalle schwerpunktmäßig bearbeitet, wobei in allen Fällen die Darstellung einer Vielzahl neuer Komplexe des betreffenden Metalls mit dem CpPN-Ligandensystem gelungen ist: Chrom,<sup>[116]</sup> Seltenerdmetalle,<sup>[117]</sup> Zirkonium und Aluminium,<sup>[118]</sup> Vanadium<sup>[119]</sup> und Ruthenium.<sup>[120]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollten zunächst die drei gängigen Syntheserouten der Salzmetathese, der Amineliminierung und der Alkaneliminierung hinsichtlich ihrer Eignung zur Darstellung von CpPN-CGCs untersucht und gegebenenfalls durch alternative Synthesewege ergänzt werden. Im Fokus der Bestrebungen stand die vollständige Charakterisierung einer Reihe an unterschiedlich aufgebauten CpPN-Komplexen des Zirkoniums. Neben Veränderungen in der Peripherie des CpPN-Liganden sollten die Molekülstrukturen auch durch Variation der zirkoniumgebundenen Coliganden modifiziert werden. Abschließende Arbeiten sollten der systematischen Evaluierung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen, vor allem im Hinblick auf spätere katalytische Anwendungen, gewidmet werden. So sollten ausgehend von CpPN-Zirkonium-Alkyl-Komplexen Syntheserouten zur gezielten Darstellung von kationischen Spezies entwickelt werden. Überdies sollten stöchiometrisch interessante chemische Reaktionen mit repräsentativen Vertretern der dargestellten CpPN-Zirkonium-Komplexe untersucht werden.

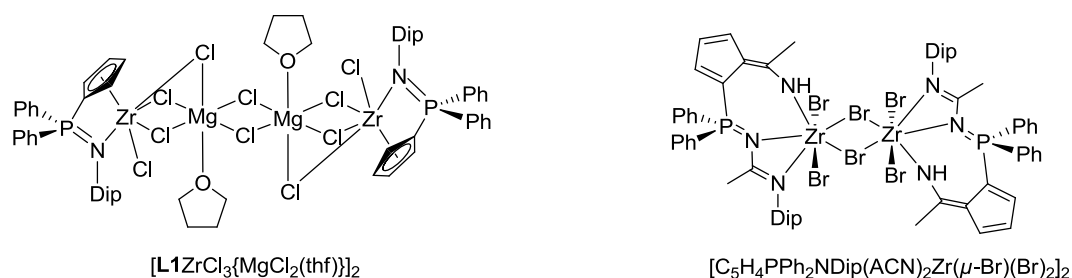
## 3 Salzmetathetische Umsetzungen

Die ersten Versuche zur Darstellung von CpPN-Zirkonium-Komplexen *via* Salzmetathese wurden bereits von WINKENSTETTE im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt.<sup>[113]</sup> Dabei wurde bei den Umsetzungen der Kalium- und Lithiumsalze der Liganden **L1**\* und **L2** mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  und  $\text{ZrMe}_3\text{Cl}$  sehr unselektive Reaktionsabläufe gefunden. Hingegen konnte bei der versuchten Reaktion zwischen  $\text{LiL1}$  und dem sterisch deutlich anspruchsvolleren Präkursor  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2\text{Cl}]$  kein Umsatz der Edukte festgestellt werden. Auch die Umsetzung des silylierten Liganden **L1-SiMe**<sub>3</sub> mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  in Toluol führte nach 15-stündigem Erhitzen bei 80°C zu keinem beobachtbaren Reaktionsumsatz. Bei der Umsetzung von  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  mit dem Magnesiumsalz des Liganden **L1** in THF (Schema 2) wurde ebenfalls eine unselektive Umsetzung beobachtet, jedoch konnte aus toluolischer Lösung ein Einkristall gezüchtet werden, der sich nach der Kristallstrukturanalyse als der heteronukleare CpPN-Magnesiumzirkonat-Komplex ( $[\text{L1ZrCl}_3\{\text{MgCl}_2(\text{thf})\}]_2$ , Abbildung 7, links) herausstellte. Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit gelang die Optimierung der Synthese dieser Verbindung, die ein Strukturmodell für die „active site“ eines immobilisierten CGCs auf einem  $\text{MgCl}_2$ -Träger darstellt.<sup>[121]</sup> Des Weiteren wurden Umsetzungen mit  $\text{ZrBr}_4$  untersucht. Dieser Ansatz war vielversprechend, weil Zirkoniumtetrabromid gegenüber Zirkoniumtetrachlorid über eine geringere LEWIS-Acidität<sup>[122]</sup> verfügt, weniger zur Bildung  $\mu$ -Halogenido-verbrückter Komplexe<sup>[123]</sup> neigt und bevorzugt stabile Addukte mit *N*-Donoren ausbildet.<sup>[124]</sup> Die klassischen Salzmetathesen mit den Kaliumsalzen der Liganden **L1** und **L2** verliefen

---

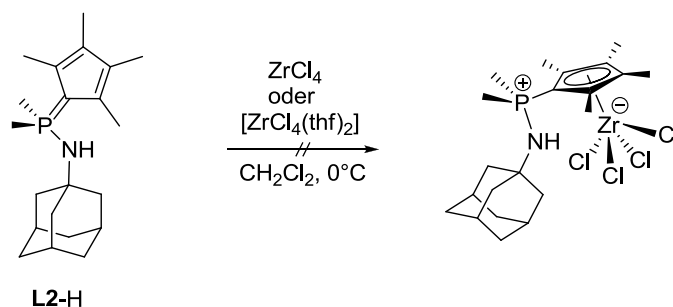
\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

allerdings, analog zu den Umsetzungen mit Zirkoniumtetrachloriden, sehr unselektiv. Eine interessante Reaktion wurde hingegen bei der Umsetzung von  $\text{ZrBr}_4$  mit  $\text{KL1}^*$  in ACN beobachtet.<sup>[125]</sup> Als Reaktionsprodukt konnte der Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}(\text{ACN})_2\text{Zr}(\mu\text{-Br})(\text{Br})_2]_2$  (Abbildung 7, rechts) isoliert und kristallographisch charakterisiert werden, welcher formal durch zweifache ACN-Insertion in je eine Cp-H- und P-N-Bindung sowie anschließende Komplexierung an  $\text{ZrBr}_4$  unter KBr-Eliminierung entsteht. Für die kristallographische und mechanistische Diskussion sei auf die eigene Diplomarbeit verwiesen.<sup>[118]</sup>



**Abbildung 7:** Via Salzmetathesereaktionen dargestellte und isolierte Reaktionsprodukte.<sup>[113,118]</sup>

Aufgrund des Scheiterns der klassischen Salmethesereaktion bei der Darstellung von CGCs mit dem CpPN-Liganden wurde als alternative Syntheseroute eine zweistufige Synthesestrategie in Betracht gezogen, die sich vor allem bei der Darstellung von CpPN-Chrom-Komplexen etabliert hat.<sup>[116]</sup> Diese Variante der salzmetathetischen Umsetzung nutzt die Acidifizierung des neutralen Liganden nach Präkoordination an ein Metallhalogenid, um im darauffolgenden Syntheseschritt mittels Base unter Bildung eines CGCs die Eliminierung von  $\text{HX}$  ( $\text{X}$  = Halogenid) zu induzieren. Entsprechende Reaktionen wurden sowohl mit  $\text{ZrCl}_4$ <sup>[118]</sup> als auch mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  durchgeführt (Schema 3).



**Schema 3:** Versuch der Präkoordination des Liganden **L2-H** an  $\text{ZrCl}_4$  bzw.  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ .

Dabei zeigte sich in beiden Fällen, dass bereits die Präkoordination des Liganden an das Zirkoniumhalogenid sehr unselektiv verläuft. Bei der Reaktion von  $\text{ZrBr}_4$  mit dem Liganden **L1-H** in Toluol wurde eine unselektive Reaktion festgestellt ( $\delta_{\text{P}} = 22.5$  (19%), 28.3 (35%), 28.4 (34%), 31.3 (12%) ppm). Durch Waschen mit Toluol konnte jedoch eine Komponente als Rückstand isoliert werden. Aus Dichlormethan-Lösung wurden bei RT Einkristalle der entsprechenden Verbindung erhalten. Als Ergebnis der Kristallstrukturanalyse wurde die salzartige Verbindung  $(\text{L1-H}_2)_2[\text{ZrBr}_6]$  identifiziert, in der ein zweifach negativ geladenes, oktaedrisch koordiniertes  $[\text{ZrBr}_6]^{2-}$ -Anion symmetrisch von zwei protonierten einfach positiv

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

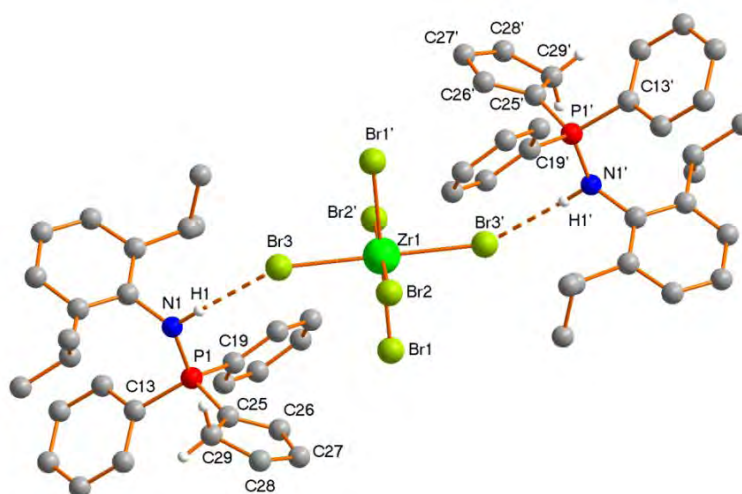
geladenen Ligandionen  $\mathbf{L1-H_2^+}$  umgeben ist. Die Darstellung der Molekülstruktur findet sich in Abbildung 8. Relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgelistet.

**Tabelle 1:** Relevante Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung  $(\mathbf{L1-H_2})_2[\text{ZrBr}_6]$ .\*

Abstände in Å		Winkel in °	
Zr1-Br1	2.611(1)	C25-P1-N1	105.6(2)
Zr1-Br2	2.610(1)	Br1-Zr1-Br2	89.8(1)
Zr1-Br3	2.639(1)	Br1-Zr1-Br3	89.9(1)
C25-C26	1.359(6)	Br2-Zr1-Br3	89.4(1)
C26-C27	1.443(6)	Br3-H1-N1	177(4)
C27-C28	1.341(6)	N1-P1-C13	108.5(2)
C28-C29	1.490(6)	N1-P1-C25	105.6(2)
C29-C25	1.499(5)	N1-P1-C19	114.9(2)
P1-N1	1.645(3)	C13-P1-C25	113.0(1)
P1-C13	1.790(4)	C13-P1-C19	107.5(2)
P1-C19	1.803(3)	C19-P1-C25	107.5(2)
P1-C25	1.754(4)		
Br3-H1	2.571(5)		
$\Sigma \text{N}^{\text{I}}$	354(6)		

<sup>I</sup> = Winkelsummen um das N-Atom.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  als inversionssymmetrisches Dimer mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die Protonen am Kohlenstoffatom C29 sowie am Stickstoffatom N1 wurden in der Differenzfourierkarte gefunden. Das Vorliegen einer protonierten Cp-Einheit wird zudem durch die unterschiedlichen Bindungslängen der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungen im Fünfering bestätigt. Die Bindungslängen indizieren eine Aufhebung des aromatischen Systems unter Ausbildung lokalisierter Doppel- bzw. Einfachbindungen.



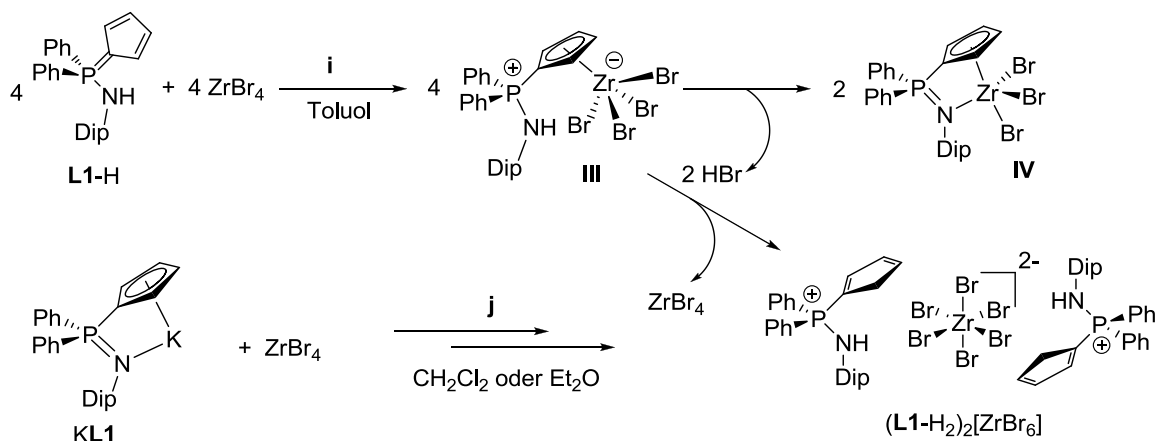
**Abbildung 8:** Molekülstruktur von  $(\mathbf{L1-H_2})_2[\text{ZrBr}_6]$ .

So sind die Bindungsabstände C25-C26 mit 1.359(6) Å und C27-C28 mit 1.341(6) Å deutlich kürzer als die drei anderen Bindungen im Cp-Ring, welche im Bereich zwischen 1.443(6)-1.499(5) Å liegen. Die Winkel, die zwischen den verschiedenen Bromatomen am Zirkonium

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ .

eingeschlossen werden, weisen ein sehr hohes Maß an Orthogonalität auf  $89.4(2)$ - $89.9(2)^\circ$ , und bestätigen dadurch die Ausbildung eines  $[\text{ZrBr}_6]^{2-}$ -Anions mit oktaedrisch koordiniertem Zirkoniumzentrum. Aus dem partiellen Doppelbindungscharakter<sup>[126]</sup> der P1-N1-Bindung mit  $d(\text{P1-N1}) = 1.645(3) \text{ \AA}$  und der hohen Winkelsumme um das Stickstoffatom  $\Sigma(\text{N1}) = 354(6)^\circ$  kann geschlossen werden, dass das Stickstoffatom  $\text{sp}^2$ -hybridisiert ist. Der Bindungsabstand zwischen dem Phosphoratom und dem  $\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}$ -Kohlenstoffatom liegt mit  $d(\text{P1-C25}) = 1.754(4) \text{ \AA}$  genau im mittleren Bereich zwischen einer P-C-Einfach- und Doppelbindung.<sup>[127]</sup> Das stickstoffgebundene Proton H1 bildet zu dem Bromatom Br3 eine Wasserstoffbrückenbindung aus, was an dem geringen interatomaren Abstand von  $d(\text{Br3} \cdots \text{H1}) = 2.571(5) \text{ \AA}$  und dem hohen Grad der Linearisierung in der Br3-H1-N1-Einheit ( $\angle(\text{Br3-H1-N1}) = 177(4)^\circ$ ) deutlich wird. Die annähernd lineare Anordnung dieser drei Atome deutet auf einen relativ hohen kovalenten Bindungsanteil hin, da auf diese Weise eine maximale  $n(\text{Br3})-\sigma_{\text{H1-N1}}^*$ -Überlappung ermöglicht wird. Durch die Wasserstoffbrückenbindung ist die Zr1-Br3-Bindung mit  $2.638(1) \text{ \AA}$  gegenüber den beiden anderen Zr1-Br(1/2)-Bindungsabständen mit  $2.611(1)$  und  $2.610(1) \text{ \AA}$  etwas elongiert.

Die Verbindung  $(\text{L1-H}_2)_2[\text{ZrBr}_6]^*$  zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 28.2 \text{ ppm}$  ( $d^3$ -ACN). Die charakteristische Resonanz für die Methylen-Protonen des protonierten Cp-Rings erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{\text{H}} = 3.37 \text{ ppm}$ , das zugehörige Signal für das Methylen-Kohlenstoffatom bei  $\delta_{\text{C}} = 46.1 \text{ ppm}$ . Das stickstoffgebundene Proton konnte bei Verwendung von  $d^3$ -ACN als Lösungsmittel im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht detektiert werden. In  $\text{CDCl}_3$  hingegen wird eine Resonanz bei  $9.79 \text{ ppm}$  mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{HP}} = 6.9 \text{ Hz}$  für das NH-Proton gefunden. Mechanistisch wird die Bildung der Verbindung  $(\text{L1-H}_2)_2[\text{ZrBr}_6]$  gemäß Schema 5, Reaktionsabfolge i interpretiert.



**Schema 4:** Bildung von  $(\text{L1-H}_2)_2[\text{ZrBr}_6]$  durch Umsetzung von **L1-H** (i) bzw. **KL1** (j) mit  $\text{ZrBr}_4$ .

Der Ligand **L1-H** präkoordiniert zunächst an  $\text{ZrBr}_4$ , wobei das Addukt **III** gebildet wird. Durch die Wechselwirkung des LEWIS-sauren Zirkoniumatoms mit der Cp-Einheit wird das Proton am Stickstoffatom acidifiziert, wodurch eine spontane Bromwasserstoff-Eliminierung unter Bildung des CGCs **IV** induziert wird. Zwei Äquivalente des freigesetzten Bromwasserstoffs reagieren schließlich mit zwei Äquivalenten des Addukts **III** zum *at-*

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ .

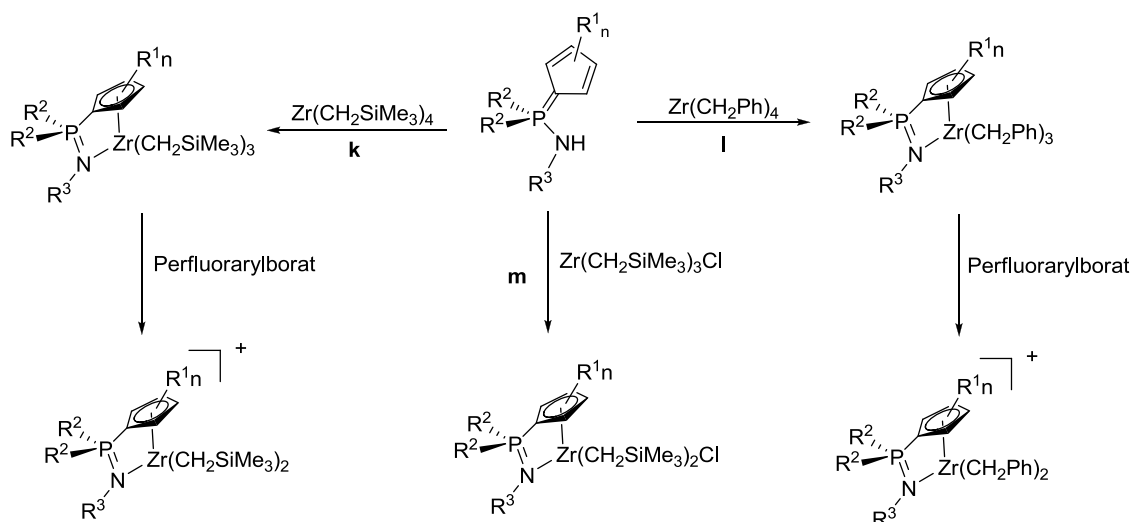
Komplex  $(\mathbf{L1-H_2})_2[\text{ZrBr}_6]^*$  unter Freisetzung eines Äquivalents  $\text{ZrBr}_4$ . Dabei fungiert das Zirkoniumzentrum als LEWIS-saurer Bromidionen-Akzeptor und die Cp-Einheit als BRØNSTEDT-Base. Bei der Reaktion entstehen 2 eq des CGCs **IV** sowie 1 eq des *at*-Komplexes  $(\mathbf{L1-H_2})_2[\text{ZrBr}_6]$ , entsprechend den Signalen bei  $\delta_{\text{P}} = 28.3$  (35%) und 28.4 ppm (34%). Der Komplex **IV** ist offensichtlich in Toluol löslich und wurde bei der Aufreinigung zusammen mit den Verunreinigungen rausgewaschen, wobei die salzartige Verbindung  $(\mathbf{L1-H_2})_2[\text{ZrBr}_6]$  zusammen mit ebenfalls toluolunlöslichem  $\text{ZrBr}_4$  zurückgeblieben ist.

Interessanterweise führt die Reaktion des Kaliumsalzes des Liganden **L1** mit  $\text{ZrBr}_4$  sowohl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als auch in  $\text{Et}_2\text{O}$  ebenfalls zur Bildung des Komplexes  $(\mathbf{L1-H_2})_2[\text{ZrBr}_6]$  (Schema 4, j).<sup>[128]</sup> So wird bei beiden Reaktionen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der jeweiligen Reaktionsmischung nur ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 27.3$  ppm gefunden, welches nach der Aufreinigung (Waschen mit Toluol) mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie dem gleichen Produkt  $(\mathbf{L1-H_2})_2[\text{ZrBr}_6]$  zugeordnet werden kann. Es wird vermutet, dass nach Aktivierung eines  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - oder  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküls durch Koordination an  $\text{ZrBr}_4$  eine Protonenübertragung stattfindet, bei der der Ligand **L1-H** gebildet wird.<sup>[129]</sup> Anschließend könnte die Reaktion analog Route i verlaufen. Dass das Kaliumsalz des Liganden **L1** bei 40°C bereits ohne zusätzliche LEWIS-Säure mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , hauptsächlich unter Bildung des protonierten Liganden **L1-H**, reagiert, wurde bereits in der eigenen Diplomarbeit gezeigt.<sup>[118]</sup> Es bleibt festzuhalten, dass CpPN-Addukt-Komplexe der 4. Gruppe keine ausreichende Stabilität aufweisen, um über eine zweistufige Syntheseroute selektiv die Darstellung von CGCs zu ermöglichen. Der postulierte Mechanismus aus Schema 4 zeigt jedoch, dass eine hohe Triebkraft zur Bildung des CGCs **IV** vorhanden ist. Dessen gezielte Darstellung über diese Syntheseroute sollte prinzipiell möglich sein, indem die Reaktion von HBr mit dem intermediär gebildeten Addukt **III** unterbunden wird. Denkbar wäre z. B. die Zugabe einer Hilfsbase wie  $\text{NEt}_3$ , die das *in situ* gebildete HBr abfängt.

## 4 CpPN-Komplexe über Alkaneliminierung

Die ersten Alkaneliminierungsreaktionen für die Darstellung von CpPN-Komplexen der 4. Gruppe wurden ebenfalls bereits in der Diplomarbeit von WINKENSTETTE beschrieben.<sup>[113]</sup> Der Fokus lag dabei zunächst auf Umsetzungen mit *in situ* hergestellten Methyl-Spezies ( $\text{ZrCl}_3\text{Me}$ ,  $\text{ZrMe}_4$ ), die allerdings unselektiv verliefen, was auf Zersetzungsreaktionen zurückgeführt wurde. Auch erste Umsetzungen der Liganden **L1-H** und **L2-H** mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  wurden beschrieben. Obwohl die Reaktionsprodukte  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  in dieser Arbeit ohne vorhergehende Aufreinigungsmethodik nur rudimentär charakterisiert wurden, waren die beschriebenen Reaktionen dennoch richtungsweisend und wurden im Rahmen eigener Arbeiten weitergeführt und optimiert. Schema 5 zeigt die vielseitigen Möglichkeiten der Darstellung von CpPN-Alkylen unter Einsatz von stabilisierten Zirkonium-Präkursoren, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden. Dies schließt ein: (**k**) Reaktionen mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  und anschließende Generierung kationischer Spezies; (**l**) Reaktionen mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  und anschließende Generierung kationischer Spezies sowie (**m**) Reaktionen mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ .

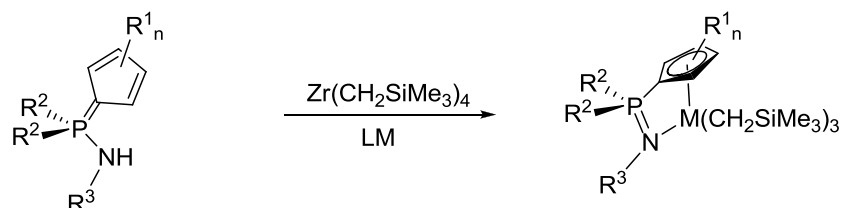
\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ; **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .



**Schema 5:** In dieser Arbeit etablierte Alkyleliminierungsreaktionen.

#### 4.1 Umsetzungen mit $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$

##### 4.1.1 Synthese, Nebenprodukte, Eigenschaften



**Schema 6:** Umsetzung von CpPN-Liganden mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ .

Grundsätzlich wurde bei allen Reaktionen der Zirkonium-Präkursor vorgelegt und der Ligand langsam dazugegeben, um die Bildung von metallocenartigen Verbindungen zu vermeiden bzw. deren Anteil so gering wie möglich zu halten. Die verschiedenen Reaktionsbedingungen, die bei der Synthese der CpPN-Alkyle mit den unterschiedlichen Ligandensystemen zum Einsatz kamen, sind zusammen mit den erzielten Ausbeuten in Tabelle 2 dargestellt. Die Reaktionen mit den Liganden **L1-H**, **L4-H**, **L5-H** und **L6-H\*** wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  in Toluol durchgeführt. Es wurde bei allen vier Komplexsynthesen die Bildung eines Nebenproduktes in einem Verschiebungsbereich zwischen  $\delta_{\text{p}} = -9.2$  bis  $-13.3$  ppm mit Integralanteilen zwischen 17-28% beobachtet (NMR-Charakterisierung der gewünschten CpPN-Alkyle siehe Kapitel 3.1.2). Dieses Nebenprodukt wurde repräsentativ für den entsprechenden Komplex des Liganden **L1** isoliert und NMR-spektroskopisch als metallocenartige Verbindung identifiziert ( $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ).<sup>[118]</sup> Dadurch dass die Verunreinigung deutlich besser hexanlöslich als die dargestellten CGCs war, konnten alle vier CpPN-Komplexe nach Umkristallisation aus Hexan hochrein erhalten werden.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L5** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ .



**Tabelle 2:** Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit von dem verwendeten Liganden.\*

Verbindung	R <sup>1</sup> /n	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	LM	T / °C	Ausbeute / %
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>[118]</sup>	H	Ph	Dip	Tol	-78	37
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>[118]</sup>	H	Me	Dip	Tol	-78	77
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>[118]</sup>	Me/4	Me	Ad	Hex	-78	44
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Me/4	Me	<i>t</i> Bu	Pen	0	51
[L5Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>[130]</sup>	<i>t</i> Bu/1	Ph	Dip	Tol	-78	67
[L6Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>[130]</sup>	<i>t</i> Bu/1	Me	Dip	Tol	-78	76
[L10Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	<i>t</i> Bu/1	Me	Ad	Tol	-78	49

Für die Umsetzung mit dem Liganden **L2-H** wurde in Toluol eine unselektive Reaktion beobachtet (42% Integralanteil des Produktes im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, mehrere kleine Fremdsignale). Bei Reaktionsführung in Hexan bei -78°C wurde mit ca. 80%iger Selektivität der entsprechende CGC gebildet. Mit einem Integralanteil von 20% wurde ein Nebenprodukt gebildet, welches eine Resonanz bei  $\delta_P = 20.1$  ppm aufwies. In diesem Fall wurde keine Versuche unternommen die zugehörige Verbindung zu charakterisieren. Aufgrund des hohen chemischen Verschiebungswertes wird die Bildung einer metallocenartigen Verbindung als unwahrscheinlich angesehen. Denkbar wäre z. B. die Bildung eines „*tuck-in*“-Produktes (Deprotonierung einer Cp-gebundenen Methylgruppe in 3/4-Position) unter intramolekularer Eliminierung von Tetramethylsilan.<sup>[131]</sup> Die Aufreinigung erfolgte erneut durch Umkristallisation aus Hexan. Die Reaktion mit **L7-H** wurde in Pentan bei 0°C durchgeführt und verlief mit 95%iger Selektivität zum gewünschten Produkt [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], (Verunreinigung bei  $\delta_P = 20.8$  ppm). Das Produkt wurde zur Reinigung einmal aus Hexan umkristallisiert.

**L10-H** reagierte in Toluol bei -78°C mit hoher Selektivität zum entsprechenden CGC [L10Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Nebenprodukt  $\delta_P = 4.1$  ppm; 10%). Anders als die anderen CpPN-Alkyle ist die Verbindung auch bei niedrigen Temperaturen (-80°C) sehr gut löslich in Hexan. In diesem Fall wurde deswegen die Verunreinigung bei -80°C aus konzentrierter Lösung auskristallisiert und die überstehende Lösung mit dem gewünschten Produkt abdekantiert und schließlich getrocknet. Obwohl im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des gereinigten Rohproduktes nur ein Signal detektiert wurde, und sich die Verbindung zweifelsfrei NMR-spektroskopisch charakterisieren ließ, sind im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum noch signifikante Signalintensitäten von Verunreinigungen zu erkennen. Für eine vollständige Charakterisierung mangelt es zudem noch an einer Kristallstrukturanalyse und einer zufriedenstellenden Elementaranalyse.

Alle Komplexe sind zersetzungsfrei gut löslich in Pyridin, THF, Toluol, Benzol und Dichlormethan. Die Löslichkeit in Hexan und Et<sub>2</sub>O ist mit Ausnahme von [L10Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mäßig, wobei die Komplexe mit Phenylgruppen am Phosphoratom sowie mit permethylierten Cp-Ring eine deutlich erhöhte Löslichkeit aufweisen. [L10Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] löst sich sehr gut in allen gängigen Lösungsmitteln.

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NDip, **L5** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PMe<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>N*t*Bu, **L10** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PMe<sub>2</sub>NAd.

## 4.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

**Tabelle 3:** Relevante  $^1\text{H}$ -NMR-/ $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen  $[\text{LXZrR}_3]$  mit  $\text{X} = 1, 2, 4, 5, 6, 7$  und **10** in ppm. \*

	$[\text{L1ZrR}_3]^\#$	$[\text{L4ZrR}_3]$	$[\text{L2ZrR}_3]$	$[\text{L7ZrR}_3]$	$[\text{L5ZrR}_3]$	$[\text{L6ZrR}_3]$	$[\text{L10ZrR}_3]$
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>							
$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	0.88	0.84	0.50	0.45	0.34/0.93	0.89	0.75/0.83
$H_{\text{Cp}}$	6.42/6.66	6.41/6.67	/	/	6.26/6.46- 6.75(2 $\times$ )	6.43/6.53/ 6.60	6.37/6.59/ 6.64
$\text{PMe}_2$	/	0.98	1.29	1.21	/	1.15/1.33	1.14 (2 $\times$ )
<b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR</b>							
$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	66.6	61.5	60.9	59.8	67.3	65.2	59.4
$\text{PMe}_2$	/	15.3	23.0	22.0	/	17.8/18.2	19.7
$\text{C}_{\text{Cp}}$	114.7/ 115.5	110.0/ 118.7	121.8/ 126.4	121.8/ 126.7	109.1/ 112.9/	110.3/ 110.9/ 113.3	109.4/ 112.6/ 119.5
$\text{C}_{\text{Cp}}\text{CMe}_3$					148.5	147.3	/
<i>ipso</i> - $\text{C}_{\text{Cp}}$ ( $^1J_{\text{CP}}$ / Hz)	/	/	/	/	116.1 (134.7)	/	/
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b>	-10.9	10.2	2.1	2.7	-13.5	-5.0	8.8

\*  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ .

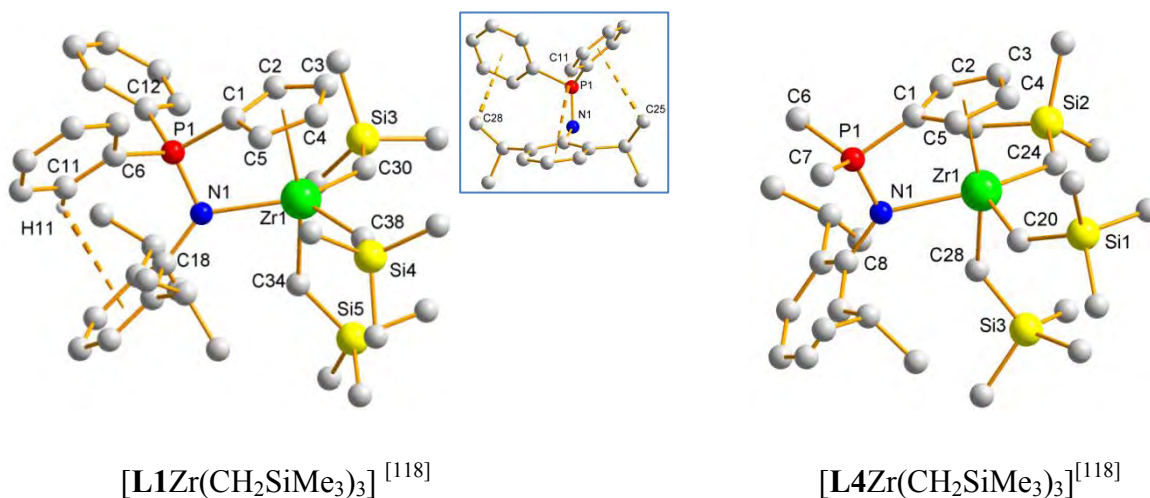
Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Komplexe streuen über einen weiten Bereich ( $\delta_{\text{P}} = -13.5$  bis 10.2 ppm) (detaillierte Diskussion siehe Kapitel 8). Innerhalb der Reihe der Verbindungen mit Methylgruppen am Phosphoratom zeigt sich die zu erwartende Tendenz, dass die Signale der Verbindungen umso weiter hochfeldverschoben sind, je stärker elektronenschiebend das betreffende Cp-Fragment bzw. der Substituent am Stickstoffatom ist:  $\delta_{\text{P}}([\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]) > \delta_{\text{P}}([\text{L10Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]) > \delta_{\text{P}}([\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]/[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ . Ein inverser Trend zeigt sich bei den Verschiebungswerten in Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphoratom. So sind die Signale der Verbindungen mit Phenylgruppen am Phosphoratom ( $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) gegenüber den Verbindungen mit Methylgruppen ( $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\text{X} = 2, 4, 7, 10$ ) signifikant hochfeldverschoben (Ausnahme:  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und erscheinen sogar im negativen Bereich des Spektrums. Aus elektronischen Gründen wäre normalerweise die entgegengesetzte Tendenz zu erwarten gewesen.<sup>[132]</sup> Die gleiche Anomalie wurde bereits für die zugehörigen CpPN-Ligandensysteme beschrieben (z. B.  $\delta_{\text{P}}(\text{L1-H}) > \delta_{\text{P}}(\text{L4-H})$ ).<sup>[117b]</sup> Die für die achiralen Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\text{X} = 1, 2, 4, 7$ ) gefundenen Signale stehen in Einklang mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie der Molekülstrukturen. Für die Methylen-Protonen werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale zwischen 0.45–0.88 ppm gefunden, während die der betreffenden Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwischen 59.8–66.6 ppm detektiert werden. Die Signale für die Komplexe mit permethyliertem Cp-Ring sind gegenüber den entsprechenden Signalen der Derivate mit unsubstituiertem Cp-Ring deutlich hochfeldverschoben. Dies spricht dafür, dass die an das Zirkonium gebundene Neosilyl-Gruppe in den Verbindungen  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  einen höheren anionischen Charakter besitzt

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ ,  $\text{L10} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

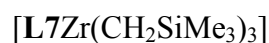
bzw. die positive Partialladung am Metallzentrum geringer ist. Dieser Befund war zu erwarten, da in den Komplexen  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  gegenüber  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  sowohl das Donorvermögen über die Cp-Einheit als auch über das Stickstoffatom erhöht ist. Die chemischen Verschiebungen für die Resonanzen der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ - und  $\text{PMe}_2$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie der  $\text{PMe}_2$ -Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen hingegen bei Vergleich der Verbindungen  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  gegenüber  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  unerwarteterweise einen deutlichen Tieffeldshift. Die Verbindungen  $[\mathbf{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\mathbf{X} = 5, 6, 10$ ) sind durch den *tert*-Butyl-Substituenten am Cp-Ring planar chiral aufgebaut, was dazu führt dass die phosphorgebundenen Gruppen (Me oder Ph), die Methylen-Protonen sowie die Methylgruppen der Dip-gebundenen *iso*-Propyl-Gruppe zueinander diastereotop sind und jeweils zwei Signale ergeben. Die Cp-Einheit zeigt insgesamt 5 Signale, wobei das Signal des *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atoms, mit Ausnahme für den Komplex  $[\mathbf{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , nicht detektiert werden konnte. Die Signale der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{CMe}_3$ -Kohlenstoffatome (147.3-148.5 ppm) sind gegenüber den anderen  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Signalen (109.1-119.5 ppm) deutlich zu tieferen Feld verschoben. Bei Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale der Methylen-Kohlenstoffatome von  $[\mathbf{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L10Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\Delta\delta_{\text{C}} = 7.9$  ppm) zeigt sich, dass die Verschiebung des Methylen-Kohlenstoffatoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in erster Linie von den Substituenten am Phosphoratom abhängig ist (vgl.  $\Delta\delta_{\text{C}} = 6.8$  ppm für  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Für keinen der Komplexe wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Methylen-Protonen ungewöhnliche Tieffeldshifts beobachtet, die auf agostische Wechselwirkungen hindeuten könnten.<sup>[133]</sup>

### 4.1.3 Kristallographische Charakterisierung

Alle CpPN-Neosilylverbindungen, mit Ausnahme von  $[\mathbf{L10Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , konnten kristallographisch charakterisiert werden. Die zugehörigen Molekülstrukturen sind in Abbildung 9 dargestellt. Relevante strukturelle Parameter sind in den Tabellen 4 und 5 aufgelistet.



\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ ,  $\mathbf{L10} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .



**Abbildung 9:** Molekülstrukturen der CpPN-Alkyle  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit **X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6** und **7**.

**Tabelle 4:** Relevante Bindungslängen der Verbindungen  $[\text{LXZrR}_3]$  mit  $\text{X} = 1, 2, 4, 5, 6$  und  $7$  in Å.<sup>\*</sup>

	(x)	[L1ZrR <sub>3</sub> ] <sup>#</sup>	(x)	[L4ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L2ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L7ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L5ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L6ZrR <sub>3</sub> ]
Kristallsystem		monoklin		monoklin		monoklin		monoklin		monoklin		triklin
Raumgruppe (Z)		I 2/a(8)		P 2 <sub>1</sub> /c(4)		C 2/c(4)		P 2 <sub>1</sub> /c(4)		P 2 <sub>1</sub> /n(4)		P $\bar{1}$ (2)
Solvensmoleküle		/		/		/		/		/		×1 Hexan
Zr1-N1		2.360(1)		2.379(2)		2.563(1)		2.405(2)		2.395(2)		2.413(3)
Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>		2.384		2.369		2.277		2.269		2.423		2.460
P1-C1		1.758(2)		1.757(3)		1.770(2)		1.772(3)		1.754(2)		1.755(3)
P1-N1		1.611(2)		1.605(2)		1.594(2)		1.591(2)		1.607(2)		1.609(2)
P1-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>2</sup>		1.807(4)		1.792(6)		1.814(5)		1.797(6)		1.803(4)		1.798(7)
Zr1-C(x)	(30)	2.258(2)	(24)	2.285(3)	(22)	2.266(2)	(24)	2.294(2)	(34)	2.271(2)	(24)	2.276(3)
Zr1-C(x)	(38)	2.258(2)	(20)	2.227(3)	(26)	2.263(2)	(20)	2.298(3)	(35)	2.247(2)	(25)	2.243(3)
Zr1-C(x)	(34)	2.288(3)	(28)	2.254(3)	(30)	2.287(2)	(16)	2.300(2)	(36)	2.271(2)	(26)	2.264(3)
Zr-C1		2.541(2)		2.546(2)		2.465(2)		2.458(2)		2.518(2)		2.520(3)
Zr-C2		2.654(2)		2.564(3)		2.517(2)		2.593(3)		2.744(2)		2.774(2)

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NDip, **L5** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PMe<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>Nr<sup>*t*Bu</sup>.

	(x)	[L1ZrR <sub>3</sub> ] <sup>#</sup>	(x)	[L4ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L2ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L7ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L5ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L6ZrR <sub>3</sub> ]
Zr-C3		2.790(2)		2.720(3)		2.640(2)		2.672(3)		2.927(2)		2.991(2)
Zr-C4		2.761(2)		2.757(3)		2.668(2)		2.627(3)		2.780(2)		2.831(2)
Zr-C5		2.581(2)		2.664(3)		2.586(2)		2.499(3)		2.528(2)		2.544(2)
Zr1-P1		3.168(1)		3.176(1)		3.207(1)		3.131(1)		3.150(1)		3.159(1)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>3</sup>		1.41(1)		1.40(1)		1.42(1)		1.42(1)		1.41(1)		1.41(1)
A <sub>max</sub> (C <sub>Cp</sub> ) <sup>4</sup>		0.03(1)		0.03(1)		0.04(1)		0.04		0.05(1)		0.02(1)
C(x)-Dip <sub>(zentroid)</sub>	(C11)	3.440							(C15)	3.965		
CH11-	(H11)	2.807										
Dip <sub>(zentroid)</sub>												
C15-C22										3.369		
CH(15)-C22										2.827		
C28-Ph <sub>(zentroid)</sub>		3.521										
C25-Ph <sub>(zentroid)</sub>		3.508										
C32-Ph <sub>(zentroid)</sub>										3.368		

<sup>2</sup> = Mittelwerte der beiden Bindungsabstände; <sup>3</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>4</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>#</sup>R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>.

**Tabelle 5:** Relevante Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindungen [LXZrR<sub>3</sub>] mit X = 1, 2, 4, 5, 6 und 7 in °.\*

	(x)	[L1ZrR <sub>3</sub> ] <sup>#</sup>	(x)	[L4ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L2ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L7ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L5ZrR <sub>3</sub> ]	(x)	[L6ZrR <sub>3</sub> ]
C1-P1-N1		98.7(1)		99.6(1)		100.5(1)		99.7(1)		99.6(1)		100.5(1)
N1-P1-C(x)	(6)	115.6(1)	(6)	116.5(1)	(11)	118.3(1)	(10)	117.7(1)	(10)	115.5(1)	(10)	116.2(2)
N1-P1-C(x)	(12)	117.1(1)	(7)	117.5(1)	(19)	119.2(1)	(11)	119.0(1)	(16)	116.8(1)	(11)	118.3(1)
C <sub>Me/Ph</sub> -P1-C <sub>Ph/Me</sub>		105.1(1)		104.6(1)		100.5(1)		101.0(1)		104.7(1)		103.6(2)
N1-Zr1-C(x)	(30)	125.8(1)	(24)	142.7(1)	(22)	81.6(1)	(24)	84.0(1)	(34)	136.5(1)	(24)	137.1(1)
N1-Zr1-C(x)	(38)	131.0(1)	(20)	105.1(1)	(30)	85.4(1)	(16)	86.4(1)	(35)	122.3(1)	(25)	121.5(1)
N1-Zr1-C(x)	(34)	77.1(1)	(28)	78.1(1)	(26)	162.5(1)	(20)	158.4(1)	(36)	76.1(1)	(26)	77.2(1)
C(x)-Zr1-C(x) <sup>5</sup>	(30/ 38)	99.6(1)	(20/ 24)	108.3(1)		/		/	(34/ 35)	97.3(1)	(24/ 25)	98.3(1)
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N1		90.6		90.7		90.4		92.8		90.7		90.9
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-C(ax) <sup>6</sup>	(34)	167.5	(28)	163.8		/		/	(36)	166.4	(26)	167.6
Zr1-C(x)-Si(x)	(38/4)	141.8(1)	(24/2)	125.8(1)	(22/1)	134.3(1)	(24/3)	136.5(1)	(34/1)	137.4(1)	(24/1)	137.9(1)
Zr1-C(x)-Si(x)	(30/3)	138.5(1)	(20/1)	136.4(2)	(26/2)	154.3(1)	(20/2)	146.6(2)	(35/2)	141.5(1)	(25/2)	138.1(1)
Zr1-C(x)-Si(x)	(34/5)	134.4(1)	(28/3)	138.0(1)	(30/3)	131.5(1)	(16/1)	134.5(1)	(36/3)	138.6(1)	(26/3)	133.9(2)
P1-C1-		161.8		161.1		163.6		160.7		164.3		166.9
C <sub>Cp(zentroid)</sub>												
Ebene (ZrL <sub>3</sub> )-Ebene Cp-Ring <sup>7</sup>		11.2(1)		12.0(1)		/		/		17.3(1)		18.4(1)
C1-P1-N1-C(x)	(18)	158.6(1)	(8)	179.7(1)	(12)	172.3(1)	(12)	174.1(2)	(22)	160.2(2)		169.2(2)
Zr1-N1-P1-C1		9.7(1)		4.6(1)		13.1(1)		9.4(1)		13.1(1)		9.0(1)
ΣN <sup>8</sup>		358.5(3)		359.7(3)		359.7(3)		359.9(5)		359.7(3)		360.0(5)

<sup>5</sup> = Winkel am Zirkoniumatom zwischen den beiden äquatorial gebundenen Kohlenstoffatomen; <sup>6</sup> = C(ax) = Kohlenstoffatom, welches sich bei den Komplexen [LXZrR<sub>3</sub>] mit X = 1, 4, 5 und 6 in axialer Position befindet; <sup>7</sup> = Winkel zwischen der Ebene die vom Zirkoniumatom und den äquatorial gebundenen Substituenten mit der Ebene des Cp-Rings gebildet wird; <sup>8</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom; <sup>#</sup>R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>.

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>IBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>IBu</sup>PM<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu.

### Beschreibung der Koordinationspolyeder

Zunächst einmal bleibt festzuhalten, dass in allen Molekülstrukturen eine chelatartige Koordination des CpPN-Liganden gefunden wurde, womit diese Verbindungen im Festkörper alle über ein CGC-Strukturmotiv verfügen. Die Koordinationspolyeder um die Zirkoniumzentren lassen sich als verzerrte trigonale Bipyramiden beschreiben. Durch die kurze *ansa*-Funktion, die bei chelatartiger Koordination in den CpPN-Alkyl-Komplexen zu Bisswinkeln  $\angle(\text{N1-Zr1-Cp}_{(\text{zentroid})})$  zwischen  $90.4(1)\text{-}92.8(1)^\circ$  führt, sind die beiden miteinander verlinkten Donorfunktionen des CpPN-Liganden dazu prädestiniert, jeweils eine äquatoriale und eine axiale Position in der trigonal bipyramidalen Anordnung zu besetzen. Dies wird bei den Komplexen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,\*  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  dadurch realisiert, dass die un- bzw. monosubstituierten Cp-Ligandfunktionen axial an das Zirkoniumatom gebunden sind, während die Phosphazeneinheiten mit ihrem äußerst sperrigen Dip-Substituenten<sup>[134]</sup> jeweils die äquatorialen Positionen einnehmen. Bei den Komplexen  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wird diese Besetzung invertiert, wodurch die raumerfüllenden permethylierten Cp-Einheiten die sterisch weniger belasteten äquatorialen Positionen besetzen.

### Koordination des CpPN-Liganden an das Zirkoniumatom

Die Zr-N-Bindungsabstände liegen mit  $2.360(1)\text{-}2.563(1) \text{ \AA}$  über der Summe der Kovalenzradien von Stickstoff und Zirkonium ( $2.29 \text{ \AA}$ ),<sup>[62]</sup> wobei der Abstand in Richtung  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $2.36\text{-}2.38 \text{ \AA}$ )  $<$   $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $2.40\text{-}2.41 \text{ \AA}$ )  $<$   $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $2.563(1) \text{ \AA}$ ) signifikant zunimmt. Auf der Basis der gefundenen Zr-N-Abstände kann eine  $\pi$ -Bindungsbeteiligung ausgeschlossen werden. Die Werte liegen in dem Bereich, der üblicherweise für dative Zr-N-Einfachbindungen beschrieben wird.<sup>[135]</sup> Der Zr-N-Bindungsabstand in Komplex  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  fällt sogar eher in den Bereich schwach dativer Zr-N-Bindungen, wie sie z. B. bei der Koordination tertiärer Amine an Zirkoniumzentren gefunden werden.<sup>[136]</sup> Es zeigt sich, dass der Zr-N-Bindungsabstand nicht wesentlich von den Substituenten am Phosphoratom abhängt. So wird bei den Komplexen mit phenylsubstituierten Phosphoratom gegenüber ihren methylsubstituierten Derivaten nur eine geringfügig kürzere Bindung ( $0.01\text{-}0.02 \text{ \AA}$ ) gefunden. Dieser prinzipielle Trend wurde von BOURISSOU und Mitarbeitern<sup>[111]</sup> bereits bei ihren theoretischen Berechnungen zu CpPN-Zirkonium-Komplexen mit verschiedenen Substituenten am Phosphoratom richtig vorausgesagt. Markanter ist der Einfluss der Cp-Einheit auf den Zr-N-Abstand. So werden für die Komplexe mit  $\text{Cp}^{\text{tBu}}$ -Einheit um  $0.03\text{-}0.06 \text{ \AA}$  längere Zr-N-Abstände als bei den entsprechenden Derivaten mit unsubstituiertem Cp-Fragment ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ) gefunden. Durch den elektronenschiebenden Effekt der *tert*-Butylgruppe ist das  $\text{Cp}^{\text{tBu}}$ -System etwas elektronenreicher, was zu einer stärkeren Bindung zum Zirkoniumzentrum führt. In Folge dessen wird der Elektronenmangel und die „Härte“ des Zirkoniumatoms reduziert. Durch den erhöhten sterischen Anspruch wird zudem die Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom verdichtet. Beides wirkt in Richtung einer längeren Zr-N-Bindung. Bei den Komplexen  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  sollte der Bindungsabstand durch die stärker

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

koordinierende, sterische anspruchsvollere  $C_5Me_4$ -Einheit und die Positionierung des *N*-Donors in einer axialen Position (gerade bei sehr sperrigen Substituenten in äquatorialer Position) noch größer sein. Dem entgegen wirkt das höhere Donorvermögen der Phosphazeneinheit durch den stickstoffgebundenen, elektronenschiebenden *tert*-Alkylrest. Letztlich werden in diesen Komplexen Bindungsabstände gefunden bei denen die Bindungslängen gegenüber Komplexen mit unsubstituierter Cp-Einheit schwach ( $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]^*$  bis ausgeprägt ( $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ) elongiert sind. Die Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Bindungsabstände korrelieren in der Reihe  $C_5H_4$  (2.37-2.38 Å) <  $C_5Me_4$  (2.27-2.28 Å) mit höherem Donorvermögen der Cp-Einheit zu kürzeren Bindungsabständen. Dadurch dass das Zirkoniumzentrum nicht zentral unter der Cp-Einheit positioniert ist, sind die Bindungslängen zu den einzelnen Kohlenstoffatomen zum Teil recht verschieden (2.458-2.672 Å in  $[L1Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ; 2.541-2.790 Å in  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ), liegen aber alle deutlich in einem Bereich, der für eine bindende Wechselwirkung erwartet wird (< 3.0 Å)<sup>[86]</sup> und belegen somit eine  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit. Für die Komplexe  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  liegen die beobachteten Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Bindungsabstände in der gleichen Größenordnung wie sie für elektronenreiche CpSiN-Zirkonium-Komplexe gefunden werden (z. B.  $d(Cp_{\text{centroid}}-Zr) = 2.225$  Å in  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)Zr(C_5H_5)Me]$ ).<sup>[137]</sup>

Für die Komplexe  $[L5Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L6Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  (mit Cp<sup>*t*Bu</sup>-Einheiten) werden Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Bindungsabstände gefunden, die mit  $d(Zr1-Cp_{\text{(zentroid)}}) = 2.42$ -2.46 Å sogar gegenüber den Komplexen  $[L1Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  mit unsubstituierten Cp-Ringen etwas aufgeweitet sind. Dies hat seine Ursache in zwei strukturellen Besonderheiten der Cp<sup>*t*Bu</sup>-Derivate. Erstens ist die Cp<sup>*t*Bu</sup>-Einheit aufgrund des einseitig erhöhten sterischen Anspruchs stärker zur Seite (vertikal) gekippt als die anderen Cp-Derivate, was eine noch „asymmetrischere“ Koordination gegenüberliegender Atome der Cp-Einheit an das Zirkoniumatom zur Folge hat (z. B.  $d(Zr-C5) = 2.528(2)$  Å,  $d(Zr-C2) = 2.744(2)$  Å für  $[L5Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ). Zum Zweiten wird eine signifikante horizontale Verkippung beobachtet, wodurch große Zr-C<sub>Cp</sub>-Bindungslängendifferenzen für benachbarte Atome auf jeweils beiden Seiten der Cp-Einheit gefunden werden (z. B.  $d(Zr-C3) = 2.927(2)$  Å,  $d(Zr-C2) = 2.744(2)$  Å für  $[L5Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ). Die stärker ausgeprägte horizontale Verkippung führt strukturell zu größeren Werten für den Winkel, der zwischen der Cp-Ebene und der Ebene, die das Zirkoniumzentrum mit seinen drei äquatorialen Liganden bildet, aufgespannt wird (17.3° in  $[L5Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und 18.4° in  $[L6Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ); im Vergleich zu 11.2° und 12.0° für die Komplexe mit unsubstituiertem Cp-Ring ( $[L1Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ). Ein weiterer Indikator für die horizontale Verkippung ist der Winkel  $\angle(P1-C1-Cp_{\text{(zentroid)}})$ , der mit 164.3-166.9° für die Komplexe  $[L5Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L6Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  deutlich größer ausfällt als für die anderen CpPN-Alkyle  $[LXZr(CH_2SiMe_3)_3]$  (mit **X** = **1**, **2**, **4**, **7**) (160.7-163.6°). Durch die ausgeprägt unsymmetrische Cp-Metall-Wechselwirkung wird der formal aufgeführte Cp<sub>(zentroid)</sub>-Zr-Bindungsabstand dem unsubstituierten Cp-Derivaten gegenüber erhöhten Donorvermögen der Cp<sup>*t*Bu</sup>-Einheit nicht gerecht. In Folge der sowohl zur Seite als auch nach oben gerichtete Verkippung des Cp-Rings streuen die Bindungsabstände zu den

\* **L1** =  $C_5H_4PPh_2NDip$ , **L2** =  $C_5Me_4PMe_2NAd$ , **L4** =  $C_5H_4PMe_2NDip$ , **L5** =  $Cp^{tBu}PPh_2NDip$ , **L6** =  $Cp^{tBu}PMe_2NDip$ , **L7** =  $C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

verschiedenen  $C_{Cp}$ -Kohlenstoffatomen noch stärker (2.518(1)-2.927(2) Å in  $[L5Zr(CH_2SiMe_3)_3]^*$  und 2.520(3)-2.991(2) Å in  $[L6Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ), wobei insbesondere die Bindungsabstände zu den Kohlenstoffatomen des Cp-Rings, die die *tert*-Butyl-Gruppe tragen, mit 2.927(2) Å ( $[L5Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ) und 2.991(2) Å ( $[L6Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ) stark aufgeweitet sind. Sie liegen am oberen Limit des Grenzbereichs für den noch eine schwache Cp-Zr-Wechselwirkung angenommen werden kann (bei Werten  $> 3$  Å ist nicht mehr von einer kovalenten Bindung auszugehen).<sup>[86]</sup> Die geringe  $C_{Cp}$ - $C_{Cp}$ -Bindungslängenalternanz, die mit 0.05(1) bzw. 0.02(1) Å in der gleichen Größenordnung liegt wie für die anderen CpPN-Zirkonium-Alkyle (0.02-0.05 Å), ist jedoch ein klarer Beleg für eine hohe Konjugation, respektive Aromatizität, im Cp-Ringsystem und indiziert eine  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit.

### Vergleich der Chelatspannung und sterischen Raumerfüllung

Der Bisswinkel eines CGCs wird innerhalb einer Reihe strukturell verwandter Komplexe üblicherweise als das entscheidende Maß für die Gespanntheit eines Chelatliganden angegeben. Der mit Abstand größte Bisswinkel wird für den Komplex  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  gefunden ( $\angle(Cp_{(zentroid)}-Zr-N) = 92.8^\circ$ ), während der kleinste Wert für  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  ( $90.4^\circ$ ) beobachtet wird. Die Bisswinkel der anderen Komplexe liegen zwischen  $90.6$ - $90.9^\circ$  und zeigen untereinander keine signifikanten Unterschiede. Neben der „Gespanntheit“ eines CGC-Ligandensystems wird der Bisswinkel auch als Maß für die sterische Offenheit der Koordinationssphäre um das betreffende Metallzentrum angesehen, wobei die Offenheit mit spitzerem Bisswinkel korreliert. Die Bisswinkel  $\angle(Cp_{(zentroid)}-Zr-N)$  in den Komplexen  $[LXZr(CH_2SiMe_3)_3]$  (mit  $X = 1, 2, 4, 5, 6, 7$ ) sind mit  $90.4(1)$ - $92.8(1)^\circ$  deutlich kleiner als sie bei CpSiN-Zirkonium-Komplexen gefunden werden ( $99$ - $102^\circ$ )<sup>[138]</sup> und liegen in der gleichen Größenordnung wie bei CpCN-Systemen mit  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom als zentralem Element der *ansa*-Brücke.<sup>[139]</sup> Die Winkel  $\angle(Cp_{(zentroid)}-P-N)$  sind durch die Koordination an das Zirkoniumzentrum erwartungsgemäß deutlich kleiner als in den zugrundeliegenden Ligandstrukturen ( $> 108^\circ$ ), aber in der gleichen Größenordnung wie die  $\angle(Cp_{(zentroid)}-P-N)$ -Winkel, die in vergleichbaren Zirkonium-Komplexen mit dem CpSiN-Liganden gefunden werden.<sup>[112]</sup> Durch die chelatartige Koordination des CpPN-Liganden sind zudem die N-P- $C_{Ph/Me}$ -Winkel mit  $115.5(1)$ - $119.2(1)^\circ$  deutlich gegenüber den zugehörigen freien CpPN-Liganden und dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet. CpPN-Systeme haben demnach einen vergleichbaren  $\angle(Cp_{(zentroid)}-P-N)$ -Winkel, hingegen einen deutlich kleineren Bisswinkel ( $\angle(Cp_{(zentroid)}-Zr-N)$ ) als vergleichbare CpSiN-Derivate. Daraus geht hervor, dass der strukturelle Unterschied, ausgedrückt über den Bisswinkel, nicht die Folge einer stark divergierenden Geometrie um das Phosphoratom, sondern auf die deutlich längere Zr-N-Bindung zurückzuführen ist (vgl.  $d(Zr-N) = 2.055(5)$  Å in  $[(C_5H_4SiMe_2NtBu)ZrCl_2(NMe_2H)]$ ).<sup>[5]</sup> Die elongierte Zr-N-Bindung ist auch dafür verantwortlich, dass der Kippwinkel  $\angle(P1-C1-Cp_{(zentroid)})$  mit  $160.7$ - $164.3^\circ$  deutlich größer ist als er in CpSiN-Zirkonium-Komplexen üblicherweise gefunden wird ( $150$ - $154^\circ$ ).<sup>[5]</sup> Mit gegenüber den CpSiN-Systemen spitzeren Bisswinkeln und ausgeweiteten Kippwinkeln ausgestattet, verfügen CpPN-Komplexe des Zirkoniums geometrisch über das Potential zu

\*  $L1 = C_5H_4PPh_2NDip$ ,  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L4 = C_5H_4PMe_2NDip$ ,  $L5 = Cp^{tBu}PPh_2NDip$ ,  $L6 = Cp^{tBu}PMe_2NDip$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .



einer weitaus offeneren Koordinationssphäre. Allerdings darf nicht ignoriert werden, dass für neutrale CpPN-Komplexe neben dem CpPN-Ligandenregime drei zusätzliche Substituenten (statt zwei für klassische CpSiN-Komplexe) an das Zirkoniumatom gebunden sind, was in Abhängigkeit von der Art des Substituenten die sterischen Eigenschaften sehr stark beeinflussen kann. Im Falle der *Trineosilyl*-Komplexe wird eine signifikante Verdrillung des CpPN-Liganden, ausgedrückt über den Winkel  $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C1}) = 4.6\text{--}13.1^\circ$ , gefunden. Dieser sogenannte „Verdrillungswinkel“ korreliert in einer Reihe strukturell verwandter Komplexe (bei Vernachlässigung von Packungseffekten und dem Vorliegen vergleichbarer Molekülkonformationen) mit der sterischen Raumerfüllung der Koordinationssphäre des Zentralmetalls. Tendenziell sinkt die Verdrillung beim Vergleich der CpPN-Systeme untereinander in der Reihe:  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$ ,  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $13.1(1)^\circ$ ) >  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $9.7(1)^\circ$ ) >  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $9.4(1)^\circ$ ) >  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $9.0(1)^\circ$ ) >  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $4.6(1)^\circ$ ). In CpSiN-Komplexsystemen der 4. Gruppe wird hingegen, in Konsistenz mit einer weniger überfüllten Koordinationssphäre, keine ausgeprägte Verdrillung gefunden (z. B.  $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C1}) = 0.9(3)^\circ$  in  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Me}]$ ).<sup>[137]</sup> Die Größe der Verdrillung sinkt tendenziell in Richtung kleiner werdenden sterischen Anspruchs der beteiligten Ligandfragmente:  $\text{C}_5\text{Me}_4 > \text{Cp}^{\text{tBu}} > \text{C}_5\text{H}_4$  (Cp-Fragment);  $\text{Dip} > \text{Ad} > \text{tBu}$  (N-Substituent) und  $\text{Ph} > \text{Me}$  (phosphorgebundener Substituent). In Folge der Verdrillung ist der stickstoffgebundene Substituent in allen CpPN-Alkylen stärker auf eine Seite des CpPN-Komplexes verlagert. Dies führt dazu, dass die beiden *Neosilyl*-Gruppen, die sich seitlich von der Cp-Einheit befinden, einer ungleichen sterischen Repulsion unterliegen. Dieser Effekt ist insbesondere bei den Komplexen mit dem sperrigen Dip-Substituenten stark ausgeprägt und führt zu z. T. stark unterschiedlichen N-Zr-C<sub>Neosilyl</sub>-Bindungswinkeln (z. B.  $\angle(\text{N1-Zr1-C24}) = 142.7(1)^\circ$  gegenüber  $\angle(\text{N1-Zr1-C20}) = 105.1(1)^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Da in den Komplexen  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit axialer Ausrichtung der Phosphazen-Funktionalität statt einer gleich zwei *Neosilyl*-Gruppen in unmittelbarer räumlicher Nähe zum Ligandrückgrat stehen, sind zudem die C<sub>Me</sub>-P-C<sub>Me</sub>-Winkel mit  $100.5(1)^\circ$  ( $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) bzw.  $101.0^\circ$  ( $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) kleiner als in den Komplexen mit axial gebundener Cp-Einheit ( $\angle(\text{C}_{\text{Me}}\text{-P-C}_{\text{Me}}) = 103.6\text{--}105.1^\circ$  in  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit X = 1, 4, 5, 6).

### Strukturelle Besonderheiten der Komplexe mit phenylsubstituierten Phosphoratomen

Die Komplexe mit Phenyl-Substituenten zeigen gegenüber den Derivaten mit Methyl-Substituenten am Phosphoratom eine drastische Erhöhung der Verdrillung des CpPN-Liganden an das Zirkoniumatom ( $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $13.1(1)^\circ$ ) >  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $9.0(1)^\circ$ ) und  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $9.7(1)^\circ$ ) >  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $4.6(1)^\circ$ ). Dies ist zum Einen auf den gegenüber Methylgruppen höheren sterischen Anspruch zurückzuführen, der für die entsprechenden Komplexe z. B. auch in größeren C<sub>Ph/Me</sub>-P-C<sub>Me/Ph</sub>-Winkeln resultiert ( $\angle(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-P1-C}_{\text{Ph}}) = 104.7\text{--}105.1^\circ$  ( $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) >  $\angle(\text{C}_{\text{Me}}\text{-P1-C}_{\text{Me}}) = 103.6\text{--}104.6^\circ$  ( $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Allerdings wird bei den Komplexen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  die Verdrillung zusätzlich durch mehrere relativ starke intramolekulare „edge to face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkungen erhöht.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

In  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  finden sich solche Wechselwirkungen zwischen dem Zentroid des Dip-Restes und der *ortho*-CH-Funktion eines Phenylsubstituenten ( $d(\text{C}(11)\cdots\text{Dip}_{(\text{zentroid})}) = 3.440 \text{ \AA}$ ) sowie jeweils zwischen den Zentroiden der Phenyl-Ringe und einer  $\text{Me}_{\text{Dip}}$ -Gruppe ( $d(\text{C}(28)\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}) = 3.521 \text{ \AA}$  und  $d(\text{C}(25)\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}) = 3.508 \text{ \AA}$ ). Hingegen sind in  $[\mathbf{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  die „*edge to face*“-CH, $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Dip-Restes und der *ortho*-CH-Funktion eines Phenylsubstituenten ( $d(\text{C}15\cdots\text{C}22) = 3.369 \text{ \AA}$ ) sowie einseitig zwischen dem Zentroid eines Phenyl-Rings und einer  $\text{Me}_{\text{Dip}}$ -Gruppe ( $d(\text{C}(28)\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}) = 3.368 \text{ \AA}$ ) maximiert. Die soeben genannten Wechselwirkungen führen dazu, dass in Komplexen mit phosphorgebundenen Phenylgruppen die sterische Wechselwirkung zu beiden Seiten der Cp-Einheit deutlich ausgeglichener ist. Die „*edge-to-face*“-Anordnung führt nämlich, im Sinne optimierter CH $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zu einer starken Verdrillung um die  $\text{PPh}_2$ -Achse, wodurch die eine Seite des Komplexes sterisch stärker mit dem Dip-Rest und die andere stärker mit einem Phenylrest interagiert. Letztlich führt dies auch zu einer deutlich reduzierten Bindungswinkelalternanz zu den äquatorial gebundenen *Neosilyl*gruppen ( $\angle(\text{N}1\text{-Zr}1\text{-C}30) = 125.8(1)^\circ$  vs.  $\angle(\text{N}1\text{-Zr}1\text{-C}38) = 131.0(1)^\circ$  für  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und einem deutlich kleineren  $\angle(\text{C}30\text{-Zr}1\text{-C}38)$ -Winkel  $= 99.6(1)^\circ$  (vgl.  $\angle(\text{C}24\text{-Zr}1\text{-C}20) = 108.3(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Die Torsionswinkel  $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-P-N-C}_{\text{Ad}/t\text{Bu}/\text{Dip}})$  liegen für die Komplexe  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  im Bereich von  $169.2(2)^\circ$ - $179.7(1)^\circ$  und zeigen, dass die sperrigen *N*-Substituenten, im Sinne einer möglichst geringen sterischen Repulsion zur metallumgebenden Koordinationssphäre, nahezu antiperiplanar zur Cp-Einheit angeordnet sind. Nur die Verbindungen mit Phenyl-Substituenten am Phosphoratom zeigen mit  $158.6^\circ$  ( $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und  $160.2^\circ$  ( $[\mathbf{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) deutlich kleinere Winkel, was ebenfalls auf die erwähnte intramolekulare „*edge-to-face*“-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

#### *tert*-Butyl vs. 1-Adamantyl

Die Komplexe  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  unterscheiden sich nur in dem Aspekt, dass in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ein 1-Adamantyl- und in  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ein *tert*-Butyl-Rest am Stickstoffatom gebunden ist. Üblicherweise werden die sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser beiden Reste als nahezu gleichwertig angesehen. Unter der Prämisse ist es bemerkenswert, dass die Komplexe  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  sich strukturell sehr stark voneinander unterscheiden. So beträgt die Bindungslängendifferenz für die Zr-N-Bindung  $\Delta_{\text{Zr-N}} = 0.16 \text{ \AA}$  ( $2.563(1) \text{ \AA}$  in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  gegenüber  $2.405(2) \text{ \AA}$  in  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) weit mehr als eine Nuance, wenn bedacht wird, dass z. B. der Unterschied zwischen einer Zr-N<sub>Amido</sub>- und Zr-N<sub>Imido</sub>-Bindungslänge in etwa der gleichen Größenordnung liegt.<sup>[140]</sup> Ausgehend von dieser längeren Zr-N-Bindung in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  lassen sich die weiteren strukturellen Unterschiede ableiten. Eine unmittelbare Folge sind ein spitzerer Bisswinkel ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-N}) = 90.4(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) vs.  $92.8(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und eine geringere Abweichung des  $\angle(\text{P}1\text{-C}1\text{-Cp}_{(\text{zentroid})})$ -Winkels von der Linearität ( $163.6(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) vs.

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

160.7(1)° in  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Beide Strukturparameter indizieren, dass der CpPN-Ligand im Komplex mit *tert*-butylsubstituiertem Stickstoffatom ( $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) deutlich gespannter ist. Eine weitere unmittelbare Folge der elongierten Zr-N-Bindung ist der geringere *trans*-Einfluss des axial gebundenen Phosphazenen-Donors, wodurch der Bindungsabstand Zr-C<sub>Neosilyl</sub> zur in *trans*-Position gebundenen Neosilyleinheit vermindert ist ( $d(\text{Zr1-C26}) = 2.263(2) \text{ \AA}$  ( $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ );  $d(\text{Zr1-C20}) = 2.298(3) \text{ \AA}$  in  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Dies hat wiederum eine stärkere Linearisierung der Winkel  $\angle(\text{N1-Zr1-C}_{\text{trans}})$  und  $\angle(\text{Zr1-C}_{\text{trans}}\text{-Si})$  zur Folge ( $\angle(\text{N1-Zr1-C26}) = 162.5(1)$  und  $\angle(\text{Zr1-C26-Si2}) = 154.3(1)^\circ$  für  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ;  $\angle(\text{N1-Zr1-C20}) = 158.4(1)$  und  $\angle(\text{Zr1-C20-Si2}) = 146.6(2)^\circ$  für  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .\* Zum Vergleich: übliche  $\angle(\text{Zr-C-Si})$ -Winkel liegen bei 134.5° (z. B. in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ).<sup>[141]</sup> Ein struktureller Aspekt, der sich nicht aus dem längeren Zr-N-Bindungsabstand ableiten lässt, ist der Verdrillungswinkel  $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C1})$ , der im Komplex  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 1-Adamantyl-Substituenten bei 13.1(1)° und im Komplex  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit *tert*-Butyl-Substituenten bei 9.4(1)° liegt. Dies ist insofern paradox, da ein geringerer Zr-N-Bindungsabstand eher in einer stärkeren sterischen Belastung der Koordinationssphäre, einhergehend mit größerer Verdrillung, resultieren sollte. Zusammenfassend finden sich demnach zwei eminent verschiedene strukturell relevante Parameter (die Zr-N-Bindungslänge und der Verdrillungswinkel), die weitgehend unabhängig voneinander sind und in irgendeiner Weise auf den veränderten stickstoffgebundenen Substituenten zurückzuführen sind, wobei auch ein indirekter Einfluss über Packungseffekte in Betracht gezogen werden muss. Letzteres ist dabei von immenser Bedeutung, da hinsichtlich einer katalytischen Anwendung der CpPN-Komplexe, die Eigenschaften in Lösung relevant sind.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von 1-Adamantyl- und *tert*-Butyl-Substituenten wurden in zahlreichen Publikationen beschrieben.<sup>[142]</sup> Eindeutige strukturelle Unterschiede des 1-Adamantyl-Substituenten ergeben sich aus der Einbettung in eine Käfigstruktur und der formalen Verlängerung der Alkylkette. Daraus resultiert eine deutlich höhere Rigidität (respektive geringere Flexibilität), eine größere VAN-DER-WAALS-Oberfläche und tendenziell höhere Dissoziationsenthalpien für die homolytische Bindungsspaltung zu Atomen, die in der Peripherie des Adamantylrings gebunden sind.<sup>[143]</sup> Makroskopisch führt dies zu den experimentellen Befunden, dass Verbindungen mit Adamantyl- gegenüber *tert*-Butyl-Substituenten oft über eine bessere Kristallisierbarkeit,<sup>[144]</sup> eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln<sup>[145]</sup> und über eine höhere thermische Stabilität verfügen.<sup>[143]</sup> Für die Strukturdiskussion könnte der Aspekt der höheren VAN-DER-WAALS-Oberfläche des 1-Adamantyl-Substituenten von Bedeutung sein. Dieser spiegelt sich in der Kristallpackung von  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  darin wider, dass ein geringer Abstand zwischen der 1-Adamantyl- und der C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>-Einheit eines Nachbarmoleküls gefunden wird. Konkret wird zwischen dem  $\gamma$ -Adamantyl-Kohlenstoffatom und einem Methyl-Kohlenstoffatom der Cp-Einheit des Nachbarmoleküls ein Abstand gefunden, der mit 3.81 Å nur etwas über der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (3.4 Å)<sup>[161]</sup> liegt. Eine vergleichbare Wechselwirkung kann in der Kristallpackung von  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  nicht gefunden werden. Diese einseitige Wechselwirkung mit der Cp-Einheit könnte die Unterschiede bezüglich des

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

Verdrillungswinkels erklären. Da diese intermolekularen Wechselwirkungen nur auf sehr schwachen dispersiven Kräften beruhen,<sup>[146]</sup> kann allerdings von einem signifikanten Einfluss auf den Zr-N-Bindungsabstand abgesehen werden.

Viel relevanter sollten sich Unterschiede in den elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser beiden Substituenten bemerkbar machen. Elektronisch beruhen die marginalen Unterschiede zwischen den beiden Substituenten auf geringfügig divergierenden induktiven Effekten, die dazu führen, dass der 1-Adamantyl-Substituent als ein etwas besserer Elektronendonator beschrieben wird.<sup>[147]</sup> Diese elektronischen Unterschiede könnten jedoch auch bei weitem nicht ausreichend sein, um die hier gefundenen ausgeprägten Strukturunterschiede zu erklären und würden zudem für eine inverse Bindungslängenalternanz der Zr-N-Bindungslänge sprechen. Ein anderes Bild ergibt sich für die sterischen Unterschiede zwischen diesen beiden Substituenten, welche in der Literatur zum Teil kontrovers diskutiert werden. Im Allgemeinen wird der 1-Adamantyl-Substituent als sterisch anspruchsvoller angesehen, wobei zumeist über die höhere Rigidität der Käfigstruktur argumentiert wird, die zu einer schlechteren Anpassungsfähigkeit an die sterische Umgebung (z. B. durch Verzerrung von Bindungswinkeln) führt als dies beim deutlich flexibleren *tert*-Butyl-Substituenten der Fall ist. Diese Hypothese wurde anhand von Energiebarrieren in Konformerengleichgewichten in 1,2-disubstituierten Cyclohexan-<sup>[148]</sup> und 2,3-<sup>[149]</sup> sowie 3,4-disubstituierten Thiophen-Derivaten,<sup>[150]</sup> sowohl theoretisch als auch NMR-spektroskopisch, belegt. Zudem existieren zahlreiche experimentelle Befunde, die höhere *ee*-Werte bei enantioselektiven Reaktionen,<sup>[151]</sup> sowie kleinere Geschwindigkeitskonstanten bei Esterhydrolysen<sup>[152]</sup> einschließen und den höheren sterischen Anspruch des 1-Adamantyl-Substituenten verifizieren. Die Kontroverse basiert auf theoretischen Studien, die anhand von berechneten Energiebarrieren in Konformerengleichgewichten monosubstituierter Cyclohexan-Derivate einen geringfügig höheren sterischen Anspruch für den *tert*-Butyl-Substituenten nachgewiesen haben.<sup>[153]</sup> SHARPLESS und VANHESSCHE postulieren einen vergleichbaren bzw. marginal erhöhten sterischen Anspruch für den *tert*-Butyl-Substituenten, wenn repulsive sterische Wechselwirkungen nur in dem Bereich stattfinden („*in-close*“), in dem beide Substituenten quasi analog aufgebaut sind (-CMe<sub>3</sub> vs. -C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), hingegen einen deutlich erhöhten sterischen Anspruch des 1-Adamantyl-Substituenten in größerer Distanz von dem Atom, an dem die Substituenten gebunden sind.<sup>[154]</sup> Diese Aussagen werden durch Arbeiten von LOMAS und ADENIER belegt, die bei Untersuchungen von Konformerengleichgewichten eine höhere Aktivierungsbarriere für 1-Adamantyl- im Vergleich zu *tert*-Butyl-substituierten Derivaten fanden und zudem zeigten, dass die Differenz der Aktivierungsbarrieren mit steigendem sterischen Anspruch des Substrates überproportional ansteigt.<sup>[155]</sup> Aus diesem Grund ist es nachvollziehbar, dass die Bindungsaufweitung der Zr-N-Bindung und vermutlich auch zum Teil der höhere Verdrillungswinkel  $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C1})$  in  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  hauptsächlich auf den höheren sterischen Anspruch des 1-Adamantyl-Substituenten zurückzuführen ist. Bei einem genaueren Vergleich der Strukturen  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  im Bereich der stickstoffgebundenen Alkylgruppen zeigt sich zunächst, dass die Bindungswinkel N-C<sub>quartär</sub>-C<sub>Methyl/Methylen</sub> entlang der Peripherie des *N*-Substituenten in  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

durchschnittlich bei  $111.0^\circ$  und in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  bei  $109.8^\circ$  liegen. Dies deutet auf den soeben beschriebenen größeren „*in-close*“-Effekt des *tert*-Butyl-Substituenten hin. Eine besonders ausgeprägte Verzerrung in Folge der vermeintlich besseren Anpassungsfähigkeit der *tert*-Butylgruppe an sterische Restriktionen kann indes nicht erkannt werden. Trotz des deutlich größeren Zr-N-Bindungsabstandes und der kleineren N-C<sub>quartär</sub>-C<sub>Methyl/Methylen</sub>-Winkel in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ist der Winkel  $\angle(\text{Zr1-N1-C}_{\text{quartär}})$  um  $2.8^\circ$  größer ( $137.1^\circ(1)$ ) als derjenige der in  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  gefunden wird ( $134.3(2)^\circ$ ). Diese Beobachtung indiziert neben der elongierten Zr-N-Bindung die höhere sterische Repulsion der Substituenten um das Zirkoniumatom zum stickstoffgebundenen 1-Adamantylrest im Vergleich zum *tert*-Butylrest. Der große sterische Unterschied, der sich zwischen diesen beiden Substituenten in den Komplexen  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  offenbart, ist eine unmittelbare Folge der sterisch enorm belasteten Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom. Die an das Zirkoniumatom gebundenen *Neosilyl*einheiten zeichnen sich in vergleichbarer Weise wie der 1-Adamantyl-Substituent dadurch aus, dass sie im Vergleich zu *tert*-Butyl- oder *Neopentyl*-Derivaten einen kleineren sterischen Anspruch in der Nähe zum Metallzentrum mit einem höheren sterischen Anspruch in größerer Entfernung kombinieren. In  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  findet sich also eine ungünstige Paarung von Substituenten, deren sterischer Anspruch in der Ligandperipherie kumuliert ist. Dass der Zr-N-Bindungsabstand in CpPN-Alkyl-Komplexen sehr empfindlich auf eine Erhöhung des sterischen Anspruchs des Substituenten am Stickstoffatom reagiert, wurde bereits von BOURISSOU und Mitarbeitern beobachtet (vgl.  $[(\text{IndPPH}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ :  $d(\text{Zr-N}) = 2.153 \text{ \AA}$  <<  $[(\text{IndPPH}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ :  $d(\text{Zr-N}) = 2.327 \text{ \AA}$ ).<sup>[86]</sup>

#### Allgemeine Betrachtungen von untereinander vergleichbaren Bindungsparametern

Die P-N-Bindungslängen sind mit  $1.594(2)$ - $1.611(2) \text{ \AA}$  deutlich kürzer als übliche P-N-Einfachbindungen ( $d(\text{P-N}) = 1.78 \text{ \AA}$ )<sup>[156]</sup> und liegen im oberen Bereich für Bindungsabstände von P=N-Doppelbindungen, die in Iminophosphoranen gefunden werden (z. B.  $\text{PhN=PPh}_3$ :  $d(\text{P-N}) = 1.602(3) \text{ \AA}$ ,<sup>[157]</sup>  $(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N=PPh}_3$ :  $d(\text{P-N}) = 1.553(2) \text{ \AA}$ ,<sup>[158]</sup>  $t\text{BuN=PPh}_3$ :  $1.543(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[159]</sup> Während die P-N-Bindungslängen im Vergleich zu den zugehörigen CpPN-Ligandensystemen ( $1.64$ - $1.66 \text{ \AA}$ ; siehe Abschnitt Ligandensynthese) deutlich verkürzt sind, werden für die P-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände mit  $1.754(2)$ - $1.770(2) \text{ \AA}$  deutlich größere Werte gefunden (vgl. Bindungsabstände  $d(\text{P-C}_{\text{Cp}})$  in CpPN-Liganden  $\sim 1.70$ - $1.73 \text{ \AA}$ ). Die Bindungsabstände liegen zwischen üblichen Werten, wie sie für P-C(sp<sup>2</sup>)-Einfach- und Doppelbindungen ( $d(\text{P-C}_{\text{Ph}}) = 1.806 \text{ \AA}$  in  $\text{Ph}_3\text{P=C}_5\text{H}_4$  und  $d(\text{P-C}_{\text{Cp}}) = 1.718(2) \text{ \AA}$  in  $\text{Ph}_3\text{P=C}_5\text{H}_4$ ) beschrieben werden.<sup>[127]</sup> Bezüglich der Bindungsabstände von den Phosphoratomen zu den Kohlenstoffatomen der Phenyl- bzw. Methyl-Substituenten sind in den Komplexen  $[\mathbf{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\mathbf{X} = 1, 2, 4, 5, 6, 7$ )\* mit  $1.792(6)$ - $1.814(5) \text{ \AA}$  untereinander und auch im Vergleich zum jeweiligen CpPN-Liganden kaum Unterschiede zu notieren. Für die Zr-C-Bindungsabstände zu den *Neosilyl*-Gruppen werden ebenfalls zwischen den Komplexen  $[\mathbf{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\mathbf{X} = 1, 2, 4, 5, 6, 7$ ) keine großen Unterschiede gefunden. Mit Abständen zwischen  $2.227(3)$ - $2.300(2) \text{ \AA}$  liegen diese im zu erwartenden Bereich (vgl.  $2.278(4) \text{ \AA}$  in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ).<sup>[141]</sup> Signifikante

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Bindungsanteile  $\alpha$ -H-agostischer Wechselwirkungen zum Zirkoniumzentrum können ausgeschlossen werden, da die  $H_{\text{Methylen}}\text{-Zr}$ -Abstände alle  $> 2.58 \text{ \AA}$  sind, wohingegen für  $\alpha$ -H-agostische Wechselwirkungen Abstände im Bereich zwischen  $1.8\text{-}2.3 \text{ \AA}$  zu erwarten wären.<sup>[160]</sup> Die P-Zr-Bindungsabstände liegen mit  $3.131(1)\text{-}3.207(1) \text{ \AA}$  deutlich unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von Phosphor- und Kohlenstoff ( $3.50 \text{ \AA}$ ).<sup>[161]</sup> Der geringe Bindungsabstand ergibt sich als Konsequenz der Chelatbindung des CpPN-Liganden, der eine geometrische Nähe zwischen dem Phosphoratom und dem Zirkoniumzentrum erfordert. An den Stickstoffatomen der Phosphazen-Einheiten werden, übereinstimmend mit planarer Konfiguration  $sp^2$ -hybridisierter Stickstoffatome, Winkelsummen zwischen  $358.5(3)\text{-}360.0(5)^\circ$  gefunden.

#### 4.1.4 Eintopfsynthese zu CpPN-Neosilyl-Komplexen

Die Synthese von CpPN-Neosilyl-Komplexen über das im Kapitel 3.1.1 beschriebene Syntheseprotokoll ist wohl etabliert und lässt viel Spielraum bei der Variation der einzusetzenden CpPN-Liganden. Eine deutliche Optimierung wäre ein Eintopfverfahren, bei dem auf die Darstellung und Isolierung des pyrophoren Zirkonium-Vorläufers  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  verzichtet werden könnte. Für die Eintopfsynthese sind zwei Synthesestrategien naheliegend: 1) Die Präkoordination des entsprechenden Liganden an ein Zirkoniumhalogenid und anschließende Deprotonierung sowie Alkylierung mit 4 eq  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  und 2) die *in situ* Synthese von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  und direkte Umsetzung mit dem entsprechenden CpPN-Liganden. Die zuerstgenannte Variante ist eine der Standardmethoden, die in der CpPN-Chemie des Chroms<sup>[116]</sup> und der Seltenerdmetalle<sup>[117]</sup> etabliert sind. Wie in Kapitel 3 dargestellt wurde, bildet Zirkonium bereits mit dem neutralen Liganden einen instabilen Addukt-Komplex, so dass berechtigte Zweifel an der Einsetzbarkeit dieser Methode für die 4. Gruppe bestehen. Dennoch wurden einige Experimente durchgeführt, bei denen der am wenigsten saure Ligand **L2-H** bei tiefen Temperaturen ( $-78^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$ ) an verschiedene Zirkoniumhalogenide präkoordiniert und dann sofort das Lithiumalkyl zugetropft wurde. Während für die Zirkoniumtetrachloride ein unselektiver Umsatz festgestellt wurde ( $\text{ZrCl}_4$  und  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ ), konnte bei Verwendung von  $\text{ZrBr}_4$  zwar ein recht selektiver Umsatz festgestellt werden (86% Integralanteil,  $\delta_{\text{P}} = 20.4 \text{ ppm}$ ), wobei das Hauptreaktionsprodukt gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung jedoch nicht als die gewünschte Trineosilyl-Spezies identifiziert werden konnte. Eine Isolierung und Charakterisierung der Substanz gelang nicht. Auch die einfache Umsetzung von *in situ* dargestellten  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  mit dem Liganden **L2-H**\* verlief deutlich unselektiver (Integralanteil der gewünschten Trineosilyl-Spezies betrug nur 64%), als die Synthesemethode, bei der bereits aufgereinigtes  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  für die Reaktion eingesetzt wurde. Aus der Reaktionsmischung konnte der gewünschte Komplex  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  nicht isoliert werden. Die einzige Eintopfsynthese, bei der das gewünschte Produkt mit guter Selektivität erhalten wurde, stellte die *in situ* Synthese von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  gefolgt von der direkten Umsetzung mit **L1-H** dar. Bei der Reaktionskontrolle wurde mit 93%igem Integralanteil das Signal für das gewünschte Produkt  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  detektiert. Daneben wurde ein weiteres Signal mit einem Integralanteil von 7% detektiert.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$ .

Trotz der hohen Selektivität der Umsetzung konnte die Verunreinigung durch die klassische Aufreinigungsmethodik durch Umkristallisieren aus Hexan nicht entfernt werden. Die hochreine Darstellung des CpPN-*Neosilyls* analog zur klassischen Alkaneliminierung gelang somit nicht. Als Grund für die Probleme bei der *in situ* Synthese wird die Anwesenheit von LiCl in Betracht gezogen. Dadurch, dass als Edukt das Zirkoniumtetrachlorid-THF-Addukt verwendet wurde, befindet sich ausreichend THF in Lösung, um geringe Mengen an LiCl zu lösen, die dann zur *at*-Komplexbildung beitragen könnten. *At*-Komplexe des Lithiums sind häufig relativ gut löslich in unpolaren Lösungsmittel, wodurch die Aufreinigung sehr erschwert wird. Es sei in Aussicht gestellt, dass die Verwendung von ZrCl<sub>4</sub> anstelle des THF-Addukts sowie die Verwendung eines sehr unpolaren Lösungsmittels wie Pentan die Selektivität der Reaktion noch weiter erhöhen könnte.

## 4.2 Umsetzungen mit Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>

Für die Darstellung von CpPN-Alkyl-Komplexen des Zirkoniums hat sich die Umsetzung mit homoleptischen *Neosilyl*-Derivaten bewährt. Im Hinblick auf einen potentiellen Einsatz als Präkatalysatoren in der Polymerisationskatalyse könnten jedoch Benzyl-Komplexe vorteilhafte Eigenschaften besitzen. Der Benzylrest unterscheidet sich von anderen eliminationsstabilen Organylresten durch die Fähigkeit zur Einbeziehung von  $\pi$ -Elektronen des Phenylrings in das Bindungssystem.<sup>[103]</sup> Dadurch können gleich mehrere Koordinationsstellen am Metallzentrum besetzt werden, was z. B. zur Stabilisierung von elektronisch und sterisch ungesättigten Komplexspezies beitragen kann.<sup>[162]</sup> Die Darstellung von CGCs mit Benzyl-Substituenten erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der protonierten Liganden mit der homoleptischen Benzylverbindung Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> über den Weg der Toluol-Eliminierung.

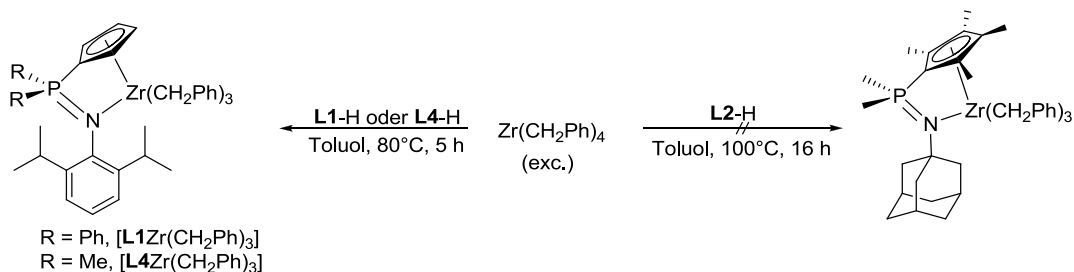
### 4.2.1 Synthese von CpPN-Benzyl-Spezies

Die Umsetzung des Liganden **L1-H**<sup>\*</sup> mit Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> wurde zunächst, analog den Umsetzungen mit Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, bei -78°C in Toluol im Stoffmengenverhältnis Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> : Ligand = 1:1 durchgeführt. Da Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> im Gegensatz zu Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> lichtempfindlich ist, wurde der Reaktionskolben zusätzlich mit Aluminiumfolie ausgekleidet. Nach 16-stündigem Rühren bei RT zeigte die Reaktionskontrolle mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, dass der Ligand unverändert vorlag. Aus diesem Grund wurde die Reaktionstemperatur erhöht. Nach 3-stündigem Erhitzen bei 80°C wurde ein neues Signal bei  $\delta_p = 12.2$  ppm mit einem Integralanteil von 70% detektiert. Weiteres Erhitzen bei 80°C führte zu keiner signifikanten Erhöhung des Integralanteils (75%), was auf die Zersetzung des Zirkonium-Präkursors zurückgeführt wurde. Aus diesem Grund wurden neben den Reaktionsbedingungen auch die Äquivalentanteile angepasst. Die optimierte Synthese (1.2 eq Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>, 80°C) führte nach 5 h zu einem quantitativen Umsatz (Schema 7).

Nach der Aufreinigung (Waschen mit Hexan) wurde das erhaltene Produkt als die gewünschte Zielverbindung [**L1**Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] identifiziert. Auf vollkommen analoge Weise gelang durch

<sup>\*</sup> **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPH<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip.

Umsetzung von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  mit dem Liganden **L4-H** die Darstellung der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  (Schema 7). Aufgrund der schlechteren Löslichkeit von  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  in aromatischen Lösungsmitteln, konnte eine Aufreinigung des Rohproduktes durch Waschen mit Toluol erfolgen.



**Schema 7:** Umsetzungen der CpPN-Liganden **L1-H**, **L2-H** und **L4-H** mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (exc. = Überschuss).

Die Umsetzung des sowohl thermodynamisch als auch kinetisch weniger aciden Liganden **L2-H** war erwartungsgemäß mit größeren Schwierigkeiten behaftet. Selbst bei Verwendung von 1.7 eq  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  ließ sich nach 3-stündigem Erhitzen bei 80°C keinerlei Umsetzung feststellen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100°C führte nach 5 h zu einem neuen Signal bei  $\delta_{\text{p}} = 9.4$  ppm mit einem Integralanteil von 14%. Allerdings waren neben dem Edukt ( $\delta_{\text{p}} = 16.5$  ppm, Integralanteil 40%) zwischen  $\delta_{\text{p}} = 10.2$ –14.5 ppm noch mehrere kleine Signale zu detektieren, die insgesamt einen Integralanteil von 46% ausmachten. Nach insgesamt 16-stündigem Erhitzen bei 100°C war der Ligand quantitativ umgesetzt, allerdings wurde eine sehr unselektive Reaktion festgestellt (Schema 7).

#### 4.2.2 NMR-Charakterisierung

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegen die chemischen Verschiebungen der Benzyl-Spezies mit  $\delta_{\text{p}} = 12.2$  ppm ( $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und 17.6 ppm ( $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) deutlich weiter tieffeldverschoben als die entsprechenden *Neosilyl*-Komplexe ( $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ : -10.9 ppm;  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ : 10.2 ppm (beide  $\text{C}_6\text{D}_6$ ); Erläuterungen dazu siehe Kapitel 6) und tendenziell etwas hochfeldverschoben zu den literaturbekannten<sup>[96]</sup> Fluorenyl- und Indenyl-Derivaten ( $[(\text{FluPPH}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ :  $\delta_{\text{p}} = 21.3$  ppm;  $[(\text{IndPPH}_2\text{NPh})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ :  $\delta_{\text{p}} = 17.6$  ppm (beide  $\text{C}_6\text{D}_6$ )). Mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie lassen sich Aussagen über die Haptizität der gebundenen Benzyl-Gruppen treffen (Tabelle 6).

Für elektronisch ungesättigte Benzyl-Komplexe der frühen Übergangsmetalle werden häufig  $\eta^2$ -<sup>[163]</sup> und  $\eta^3$ -koordinierte<sup>[164]</sup> Benzyl-Substituenten detektiert. Bei einer signifikanten  $\pi$ -Beteiligung im Rahmen einer  $\eta^2$ -Koordination werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Resonanzen für die *o*-Ph-Protonen deutlich in Richtung höheres Feld verschoben ( $< 6.5$  ppm).<sup>[165]</sup> Falls die Methylen-Protonen diastereotop sind, werden zudem meist, aufgrund des höheren  $\text{sp}^2$ -Charakters des betreffenden Kohlenstoffatoms, kleinere Kopplungskonstanten ( $^2J_{\text{HH}} = 4$ –7 Hz)<sup>[166]</sup> erhalten (vgl.  $\eta^1$ -Benzyl-Koordination:  $^2J_{\text{HH}} = 8$ –12 Hz).<sup>[167]</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist der deutlichste Indikator für  $\pi$ -Beteiligung im Rahmen einer  $\eta^2$ -Koordination ein Hochfeldshift des Signals für das *ipso*-Ph-



Kohlenstoffatom. Meistens wird ebenfalls ein Hochfeldshift für das Methylen-Kohlenstoffatom gefunden ( $< 60$  ppm).<sup>[168]</sup> Für spezielle Charakteristika einer  $\eta^3$ -Koordination, die häufig bei kationischen Cp-Derivaten ohne koordinierte Neutralliganden beobachtet wird, sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[169]</sup> Es soll an dieser Stelle betont werden, dass häufig nicht alle charakteristischen Merkmale für eine zusätzliche  $\pi$ -Beteiligung unter Haptizitätserhöhung auch tatsächlich gefunden werden. Die verlässlichsten Hinweise liefern, wie bereits erwähnt, die Hochfeldshifts der Signale für die *o*-Ph-Protonen und für das *ipso*-Ph-Kohlenstoffatom.<sup>[170]</sup> In der Tabelle 6 sind die möglichen Kriterien für eine signifikante  $\pi$ -Beteiligung nochmals zusammengefasst und den experimentell gefundenen Werten für die Verbindungen  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  und  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  gegenübergestellt.

**Tabelle 6:** Charakteristische Verschiebungen in ppm und Kopplungskonstanten in Hz für signifikante  $\pi$ -Beteiligung in  $\eta^2$ -koordinierten Benzyl-Spezies, sowie gefundene Werte für die Komplexe  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  und  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ .\*

	$\eta^2$ -(CH <sub>2</sub> Ph)	$[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^9$	$[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^{10}$
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>			
<i>o</i> -Ph	$< 6.5$ ppm	7.24-7.29	6.74-6.82
CH <sub>2</sub> Ph	/	2.96	2.28
<sup>2</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> (CH <sub>2</sub> )	$< 8$ Hz	/	/
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>			
<i>ipso</i> -C <sub>Cp</sub>	/	91.2	92.7
<sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CP</sub> ( <i>ipso</i> -C <sub>Cp</sub> )	/	117.4	113.2
CH <sub>2</sub> Ph	$< 60$ ppm	76.4	74.7
<i>ipso</i> -Ph	$\sim 140$ ppm	153.0	152.8
<sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CH</sub> (CH <sub>2</sub> )	$> 130$ Hz	/	/

<sup>9</sup> = <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen; <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurde in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen;

<sup>10</sup> = <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen.

Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht indizieren alle charakteristischen Verschiebungen in beiden Komplexen eine  $\eta^1$ -Koordination der Benzyl-Substituenten. Die chemischen Verschiebungen der *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatome sowie die betreffenden Kopplungskonstanten <sup>2</sup>*J*<sub>CP</sub>(*ipso*-C<sub>Cp</sub>) liegen zusätzlich in dem zu erwartenden Bereich für eine  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden.<sup>[117]</sup>

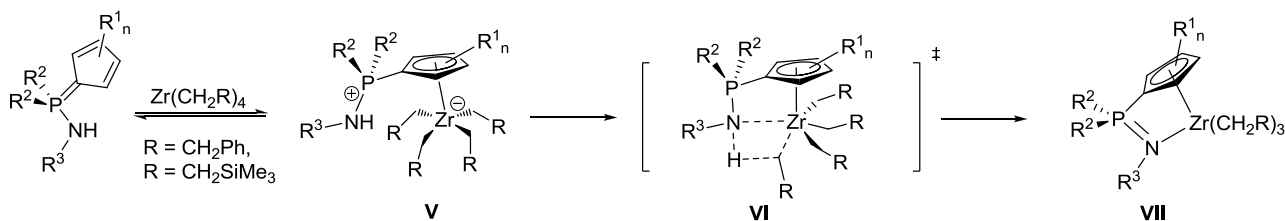
#### 4.2.3 Vergleich der Alkyl-Präkursoren und mechanistische Diskussion der Metallierungsreaktion

Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> ist trotz seiner ausgeprägten Lichtempfindlichkeit das mit Abstand am häufigsten für Metallierungs- und Alkylierungsreaktionen eingesetzte homoleptische Zirkoniumorganyl. Es vereint LEWIS-acide Eigenschaften mit einer sehr reaktiven Metall-Kohlenstoffbindung und ist sowohl thermodynamisch, als auch kinetisch im Vergleich zu anderen homoleptischen Zirkonium-Alkylen sehr stabil. Die homoleptische Tetraeosilyl-Verbindung Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zeigt ähnliche vorteilhafte Eigenschaften, wird allerdings weitaus seltener verwendet. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Verbindung aufgrund ihres flüssigen Aggregatzustandes schwerer aufzureinigen und extrem pyrophor ist, was die Handhabbarkeit verschlechtert. Zudem wird durch die sperrigen Neosilyl-Gruppen die Löslichkeit in

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

unpolaren Lösungsmitteln deutlich erhöht und oftmals liegen die gebildeten Komplexe als Öle vor, was sich nicht gut eignet um kristallographische Analysen durchzuführen. Bei Betrachtung der mittleren Bindungsenergien der Zirkonium-Kohlenstoffbindung zeigt sich eine etwas höhere Stabilität in  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (314 kJ/mol; gegenüber 310 kJ/mol für  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ ).<sup>[171]</sup> Für einen Vergleich der Basizität von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  können näherungsweise die Gasphasenaciditäten<sup>[172]</sup> von Toluol (378 kJ/mol) und Tetramethylsilan (387 kJ/mol) herangezogen werden, die zeigen dass Toluol etwas acider ist.<sup>[173]</sup> Bezüglich des sterischen Anspruchs ist die *Neosilyl*-Gruppe als deutlich sperriger zu bezeichnen.<sup>[174]</sup>  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  liegen in Benzol beide monomer vor und sowohl von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ <sup>[175]</sup> als auch von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ <sup>[176]</sup> sind Addukte mit verschiedenen neutralen monodentaten und bidentaten Donoren bekannt.

Dass die homoleptischen Alkyl-Verbindungen des Zirkoniums über freie Koordinationsstellen am Metallzentrum verfügen, stellt eine wichtige Eigenschaft für die Verwendung als Metallierungsreagenzien dar. Dadurch wird der Reaktionspfad über einen kinetisch begünstigten Metallierungsmechanismus unter Ausnutzung eines „*complex-induced proximity effects*“ (oder Präkoordinations-Deprotonierungsmechanismus) ermöglicht.<sup>[177]</sup> Bei solchen Reaktionen wird ein deprotonierbarer Ligand an ein Metallzentrum präkoordiniert, wodurch in symbiotischer Weise der Ligand acidifiziert und die Basizität der metallgebundenen Reaktivfunktion erhöht wird. Die Folge ist eine niedrigere Energiebarriere für die nun i. d. R. intramolekular ablaufende Protonenübertragung. Ein Beispiel für den postulierten Reaktionspfad findet sich bei den Metallierungsreaktionen von FluPN- und IndPN-Liganden mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ .<sup>[86]</sup> Die Liganden mit Fluorenyl- und Indenyl-Einheiten liegen bevorzugt in der Isomerform vor, bei welcher der  $\text{C}_5$ -Ring protoniert ist. In der Folge findet die Präkoordination des Zirkonium-Präkursors am Phosphazenen-Stickstoffatom statt. Starke Argumente für einen Präkoordinations-Deprotonierungsmechanismus wurden darin gesehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Metallierungsreaktion empfindlich vom sterischen Anspruch des Substituenten am Stickstoffatom abhängt und beispielsweise für die Verbindung  $[(\text{IndPPH}_2\text{NR})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  in der Reihe  $\text{R} = \text{Dip} < \text{Mes} < \text{Ph}$  ansteigt. Da für die Alkaneliminierungsreaktionen in dieser Arbeit bisher nur CpPN-Liganden eingesetzt wurden, die ausschließlich in der Aminophosphoran-Form vorliegen, ist bezüglich des Reaktionsmechanismus (Schema 8) eine Präkoordination über die Cp-Einheit unter Bildung von **V** naheliegend. Dass die CpPN-Liganden in dieser tautomeren Form als Neutralligand über starke Donoreigenschaften verfügen, wurde bereits von NEUWALD<sup>[116]</sup> und SCHRÖDER<sup>[119]</sup> bei der Darstellung von CpPN-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Chroms und des Vanadiums ( $[\text{LXMCl}_3]$ ;  $\text{M} = \text{Cr}, \text{V}$ ) belegt. Ein strukturell verwandter Addukt-Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2]$  mit einem Ylid als neutralen Donor wurde kürzlich von LICHTENBERG<sup>[105b]</sup> kristallographisch charakterisiert.



**Schema 8:** Postulierter zweistufiger Metallierungsmechanismus unter Ausnutzung des „*complex-induced proximity effects*“.

Im nächsten Schritt (**V**  $\rightarrow$  **VII**) findet eine intramolekulare Protonenübertragung statt, die vermutlich analog zu den für Zirkonium-Alkylen in der Literatur beschriebenen Cyclometallierungs-Mechanismus konzertiert über einen „*multicentered pathway*“ unter gleichzeitiger Metallierung und Deprotonierung über den Übergangszustand **VI** verläuft und letztlich zur Bildung des Alkyl-Komplexes **VII** führt.<sup>[178]</sup>

Die Annahme eines Präkoordinations-Deprotonierungsmechanismus für die Metallierungsreaktion der CpPN-Liganden mit Zirkonium-Alkylen stützt sich auf der Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung mit zunehmendem sterischen Anspruch am Cp-Ring in der Reihe **L1-H**  $\sim$  **L4-H**  $\gg$  **L2-H**  $\gg$  **L3-H\*** abnimmt (Reaktionen mit **L3-H** siehe Kapitel 9). Besonders deutlich wird dieser Unterschied beim Vergleich der Reaktivitäten von **L2-H** und **L3'-H** gegenüber  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ . Während für den Liganden **L3'-H** mit dem sterisch extrem anspruchsvollen  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Fragment bei RT kein Reaktionsumsatz festgestellt werden konnte, wurde der Ligand **L2-H** unter den gleichen Bedingungen quantitativ umgesetzt. Dieser Vergleich zeigt zum Einen, dass die Deprotonierung unter kinetischer Kontrolle verläuft und zum Anderen, dass ab einem bestimmten sterischen Anspruch der Cp-Einheit, der irgendwo zwischen dem  $\text{C}_5\text{Me}_4$ - und dem  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Fragment zu liegen scheint, bei RT keine Präkoordination mehr stattfindet. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit den von NEUWALD berichteten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Addukten des Typs  $[\text{LXCrCl}_3]$  mit **X** = **L1**, **L2** und **L3'**. Während die Liganden **L1** und **L2** bei RT in THF sehr schnell mit  $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$  zu den entsprechenden Liganden umgesetzt werden konnten, waren für die analoge Reaktion mit dem Liganden **L3'** extreme Reaktionsbedingungen notwendig (Toluol, 111°C).<sup>[116]</sup>

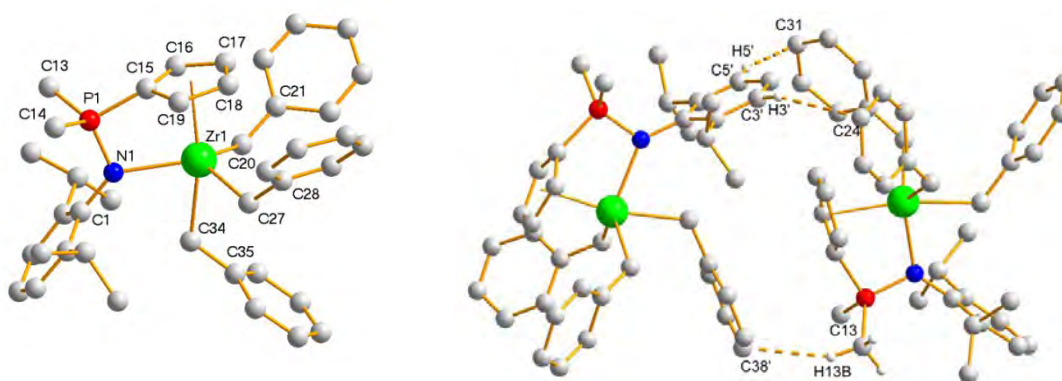
Wie fügt sich die experimentell gefundene deutlich höhere Reaktivität von Tetraneosilylzirkonium  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  gegenüber Tetrabenzylzirkonium  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  in die Überlegungen zum Metallierungsmechanismus ein? Zunächst einmal stützt sie einen Präkoordinations-Deprotonierungsmechanismus auf der Basis, dass aufgrund des deutlich höheren sterischen Anspruchs der *Neosilyl*-Gruppen bei einer Deprotonierung unter kinetischer Reaktionskontrolle tendenziell eher mit einer höheren Reaktivität der Benzyl-Spezies zu rechnen gewesen wäre.<sup>[179]</sup> Naheliegenderweise sollte der Präkoordinationsschritt bei der Umsetzung mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere aufweisen, womit die höhere Reaktivität von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  seine Ursache in einer niedrigeren Aktivierungsbarriere von **V** nach **VI** haben sollte. In der Literatur sind Cyclometallierungsreaktionen mit vergleichbaren Substraten beschrieben worden, die prinzipiell analog dem Reaktionsschritt von **V** nach **VI** ablaufen und bei denen auch die Beobachtung gemacht wurde, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender sterischer Überfüllung der Koordinationssphäre um das Metallzentrum ansteigt.<sup>[180]</sup> Erklären lässt sich dies über eine Absenkung der Aktivierungsentropie von **V** nach **VI**, die darauf zurückzuführen ist, dass bei stark überfüllter Koordinationssphäre die Entropie im Grundzustand bereits durch Einschränkung von bestimmten Freiheitsgraden angehoben ist. In diesen Trend fügen sich auch die unterschiedlichen Reaktivitäten zwischen den Liganden **L1**, **L4** und **L2** ein. Die präkoordinierten Liganden **L1-H** und **L4-H** sind zum Einen stärker acide und tragen zum

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPH}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPH}_2\text{NDip}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPH}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

Zweiten durch ihren höheren sterischen Anspruch des Substituenten am Stickstoffatom (Dip vs. Ad) ebenfalls zu einer Absenkung der Aktivierungsentropie von **V** nach **VI** bei.

#### 4.2.4 Kristallographische Charakterisierung

Die Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^*$  konnte als repräsentativer Vertreter für CpPN-Benzyl-Spezies über Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die entsprechenden Einkristalle wurden bei RT aus einer DCM-Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Relevante Bindungsparameter finden sich in Tabelle 7, eine Darstellung der Molekülstruktur sowie einen Ausschnitt aus der Kristallpackung finden sich in Abbildung 10.



**Abbildung 10:** links: Molekülstruktur von  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ; rechts: Ausschnitt aus der Kristallpackung.

Das Zirkoniumatom ist, wie bei den analogen *Neosilyl*-Verbindungen mit unsubstituiertem Cp-Ring, trigonal-bipyramidal in  $\eta^5:\eta^1$ -Mannier von dem Ligandenregime umgeben, wobei die Cp-Einheit und eine Benzylgruppe die axialen Positionen besetzen ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr1-C34}) = 169.3^\circ$ ). Damit unterscheidet sich die Molekülstruktur essentiell von den CpPN-Benzyl-Komplexen (mit Cp = Flu oder Ind), die von BOURISSOU und Mitarbeitern beschrieben wurden und in denen die Haptizitäten der koordinierten Fluorenyl- und Indenyl-Einheiten zwischen 1-3 lagen.<sup>[86]</sup> Die Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  unterscheidet sich zudem in einigen wesentlichen Punkten von der Struktur des entsprechenden *Neosilyl*-Komplexes  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , wobei die Veränderungen hauptsächlich auf die weniger überfüllte Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms zurückzuführen sind. In Folge dessen kommt es zu einer geringeren sterischen Repulsion mit dem sterisch anspruchsvollen stickstoffgebundenen Dip-Rest, was in einer deutlichen Verkürzung des Zr-N-Abstandes ( $d(\text{Zr-N}) = 2.29(1) \text{ \AA}$  gegenüber  $2.379(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und damit einhergehend in einer deutlichen Verlängerung des Phosphor-Stickstoffabstandes  $d(\text{P1-N1}) = 1.63(1) \text{ \AA}$  ( $1.605(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) resultiert.<sup>[181]</sup> Der Bindungsabstand  $\text{Zr1-Cp}_{(\text{zentroid})}$  ist mit  $2.29 \text{ \AA}$  ebenfalls deutlich kürzer ( $d(\text{Zr-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 2.379(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Die kürzeren Abstände ausgehend von den Donorfunktionen des CpPN-Liganden resultieren in einem größeren Bisswinkel  $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr1-N1}) = 92.9^\circ$  (gegenüber  $90.7^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ), einem kleineren Winkel  $\angle(\text{C15-P1-N1}) = 98.0(5)^\circ$  ( $99.6(1)^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und einem kleineren

\*  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

Kippwinkel  $\angle(\text{P1-C15-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 159.2^\circ$  ( $161.1^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ).<sup>\*</sup> Somit ist der CpPN-Ligand in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  deutlich gespannter als in dem *Neosilyl*-Derivat  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .

**Tabelle 7:** Relevante Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ .

Abstände / Å		Winkel / °	
Zr1-N1	2.29(1)	C15-P1-N1	98.0(5)
Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.29	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N1	92.9
P1-N1	1.63(1)	P1-C15-Cp <sub>(zentroid)</sub>	159.2
P1-C15	1.76(1)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-C34	169.3
P1-C13	1.75(1)	C20-Zr1-C27	112.4(3)
P1-C14	1.84(1)	N1-Zr1-C20	119.3(3)
Zr1-C15	2.50(1)	N1-Zr1-C27	119.8(3)
Zr1-C19	2.54(1)	Zr1-C34-C35	123.1(7)
Zr1-C16	2.57(1)	Zr1-C27-C28	126.3(7)
Zr1-C17	2.69(2)	Zr1-C20-C21	128.3(9)
Zr1-C18	2.66(1)		
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>11</sup>	1.43	C15-P1-N1-C1	179.0(8)
$\Delta_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}})$ <sup>12</sup>	0.03	Zr1-N1-P1-C15	1.3(5)
Zr1-C34	2.35(1)		
Zr1-C27	2.34(1)	$\Sigma \text{N}^{13}$	360(2)
Zr1-C20	2.36(1)		
C34-C35	1.51(1)		
C27-C28	1.44(2)		
C20-C21	1.39(2)		
Zr1-C21	3.39(1)		
Zr1-C28	3.40(1)		
Zr1-C35	3.42(1)		
C3 <sub>,</sub> -C24	3.77(2)	C24-H3	2.88(1)
C5 <sub>,</sub> -C31	3.67(2)	C31-H5	2.77(1)
C38 <sub>,</sub> -C13	3.54(2)	C38 <sub>,</sub> -H13b	2.63(1)

<sup>11</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>12</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>13</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom; die relativ hohen Standardabweichungen der Bindungsparameter sind auf einen unvollständigen Datensatz zurückzuführen, da sich die Probe bei der Messung zersetzte (siehe Kristallographischer Anhang).

Durch die weniger überfüllte Koordinationssphäre sind die beiden koordinierenden Einheiten des Liganden nur sehr geringfügig gegeneinander verdreht ( $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C15}) = 1.3(5)^\circ$  gegenüber  $4.6(1)^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Dadurch findet keine einseitig forcierte sterische Wechselwirkung mit dem Dip-Rest statt. In Folge dessen sind die Winkel  $\angle(\text{N1-Zr1-C20})$  und  $\angle(\text{N1-Zr1-C27})$  mit  $119.3(3)^\circ$  und  $119.8(3)^\circ$  sehr nahe an dem idealen Wert für äquatoriale Substituenten in einem trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder (vgl.  $105.1(1)^\circ$  und  $78.1(1)^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Die Benzyl-Substituenten sind alle in  $\eta^1$ -Mannier an das Zirkoniumatom gebunden, was durch die großen Bindungsabstände von den *ipso*-Ph-Kohlenstoffatomen zum Zirkoniumatom (3.39-3.42 Å) und den großen Winkeln  $\angle(\text{Zr1-C}_{\text{Methylen}}-\text{C}_{\text{Ph}}) = 123.1$ - $128.3^\circ$  verdeutlicht wird. Bei den neutralen CpPN-Benzyl-Komplexen sind die Benzyl-Gruppen somit sowohl im Festkörper als auch in Lösung nur

\*  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

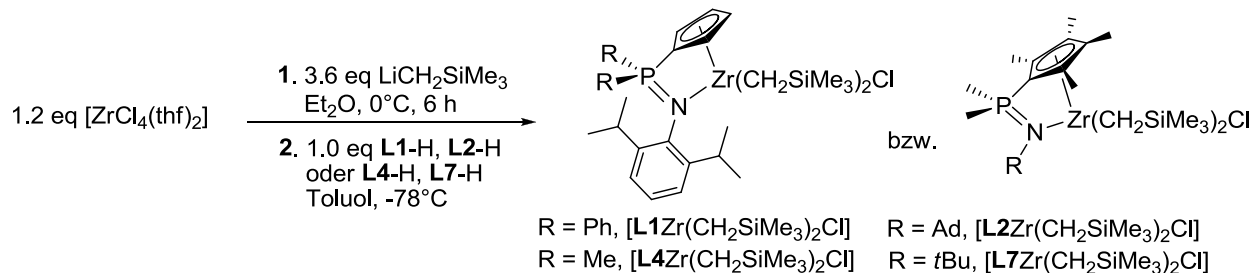
über eine  $\sigma$ -Bindung an das Zirkoniumatom gebunden. Die Abstände vom Phosphoratom zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen divergieren mit  $d(\text{P1-C13}) = 1.75(1) \text{ \AA}$  und  $d(\text{P1-C14}) = 1.84(1) \text{ \AA}$  sehr deutlich, was auf eine relativ starke intermolekulare Wechselwirkung von der Natur einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Methylgruppe um das Kohlenstoffatom C13 und dem Kohlenstoffatom C38 der axial gebundenen Benzyl-Gruppe der benachbarten Moleküleinheit zurückzuführen ist ( $d(\text{C38}\cdots\text{C13}) = 3.54(2) \text{ \AA}$ ; siehe Abbildung 10, rechts). Vergleichbare Wechselwirkungen, nur deutlich schwächer, finden sich auch zwischen den *p*-Kohlenstoffatomen (C24 und C31) der äquatorial gebundenen Benzyl-Substituenten zu zwei verschiedenen  $\text{CH}_{\text{Dip}}$ -Protonen (H3 und H5) der benachbarten Moleküleinheit ( $d(\text{C3}\cdots\text{C24}) = 3.77(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{C5}\cdots\text{C31}) = 3.67(2) \text{ \AA}$ ). Diese Art der Wechselwirkung setzt sich im Rahmen einer Kettenstruktur zu beiden Seiten fort und könnte eine der Ursachen für die Schwerlöslichkeit der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^*$  in Toluol darstellen. Oft bieten solche polymeren Strukturen auch andere Vorteile, wie bessere Oxidationsbeständigkeit und thermische Stabilität. Vergleichbare intermolekulare Wechselwirkungen konnten bei den CpPN-*Neosilylen* nicht gefunden werden.

### 4.3 Umsetzungen mit $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$

Um das Portfolio an verfügbaren CpPN-Zirkonium-Alkyl-Komplexen zu erweitern, wurden Umsetzungen der CpPN-Liganden mit der Verbindung  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$  in Betracht gezogen. Die daraus resultierenden Komplexe des Typs  $[(\text{CpPN})\text{ZrR}_2\text{Cl}]$  könnten für weiterführende Derivatisierungsreaktionen gut geeignet sein. Gegenüber Trialkyl-Derivaten  $[(\text{CpPN})\text{ZrR}_3]$  bieten sie den Vorteil der höheren kinetischen Basizität und im Vergleich zu Trichlorido-Komplexen verfügen sie nur über eine salzmetathetisch austauschbare Ligandfunktion. Damit sollten sie sowohl in Alkaneliminierungsreaktionen als auch Salzmetathesen vorteilhafte Eigenschaften besitzen, wobei die Tatsache, dass eine Ausgangsverbindung für zwei verschiedene Syntheserouten verwendet werden kann, bei solchen hochveredelten Komplexen bereits einen großen Vorteil darstellt.

#### 4.3.1 Synthese

Aufgrund der höheren thermischen Empfindlichkeit von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$  im Vergleich zu homoleptischen *Neosilylen* wurde eine *in situ* Synthese der Verbindung, ausgehend von  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  und  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  in Diethylether durchgeführt (Schema 9).



**Schema 9:** Darstellung der Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (mit  $\text{X} = 1, 2, 4$  und  $7$ ) via Alkaneliminierung mit der Vorläuferverbindung  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ .

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPH}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

In diesem Fall wurde das THF-Addukt als Edukt eingesetzt,<sup>[182]</sup> um auf diese Weise das polymer vorliegende  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}]_n$  in das besser lösliche monomere THF-Addukt  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}\cdot\text{thf}]$ <sup>[183]</sup> zu überführen. Das ausfallende LiCl wurde abgetrennt und das Lösungsmittel weitgehend entfernt. Eine Charakterisierung der intermediär gebildeten Zirkonium-Spezies war nicht möglich, da sich die Verbindung bei RT gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Analyse rasch zu Zersetzen schien. Aus diesem Grund wurden bis zu dem Syntheseschritt, in dem der Ligand zur toluolischen Lösung des Zirkonium-Präkursors gegeben wurde, stets niedrige Temperaturen eingehalten. Aus der toluolischen Lösung fielen die gewünschten Dialkylmonochlorido-CpPN-Komplexe als schwerlösliche Niederschläge aus, wodurch deren Aufreinigung enorm erleichtert wurde. Das Rohprodukt bei der Darstellung von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]^*$  musste, aufgrund eines etwas weniger selektiven Reaktionsverlaufs, zusätzlich einmal aus Toluol umkristallisiert werden.

### 4.3.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Alle vier Verbindungen wurden über NMR-spektroskopische Methoden eindeutig charakterisiert. Die Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegen, im Unterschied zu den *Trineosilyl*-Komplexen, in einem engen Bereich zwischen 9.8-11.2 ppm. Die diastereotopen Methylen-Protonen am prochiralen Zirkoniumzentrum ergeben, mit Ausnahme von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (möglicherweise zufällige Isochronie), je zwei Signale mit Kopplungskonstanten zwischen 9.4-10.2 Hz, womit eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung in Lösung mit relativ großer Gewissheit ausgeschlossen werden kann.<sup>[184]</sup> Die Verschiebungswerte der entsprechenden Resonanzen sind für die Komplexe  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  etwas zu höherem Feld ( $\delta_{\text{H}} = 0.19/0.38$  ppm in  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  vgl. 0.50 ppm in  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ;  $\delta_{\text{H}} = 0.14/0.39$  in  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  vgl. 0.45 ppm in  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und für die Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  deutlich zu tieferem Feld verschoben ( $\delta_{\text{H}} = 1.41$  in  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  vgl. 0.88 ppm in  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ;  $\delta_{\text{H}} = 1.00/1.49$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ) vgl. 0.45 ppm in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Dieser signifikante Tieffelds*hift* bei den Komplexen mit unsubstituierter Cp-Einheit könnte darauf zurückzuführen sein, dass die *Neosilyl*einheiten im statistischen Mittel überwiegend in den äquatorialen Koordinationsstellen positioniert sind und dadurch eine geringere Abschirmung durch den aromatischen Ringstrom des stickstoffgebundenen Dip-Substituenten erfahren (stände im Einklang mit der kristallographischen Charakterisierung, siehe Kapitel 3.3.3). Die Verschiebungswerte der Signale für die Cp- und  $\text{PMe}_2$ -Protonen- und Kohlenstoffatome zeigen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren keine größeren Abweichungen von den Werten, die für die *Neosilyl*-Komplexe erhalten wurden.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

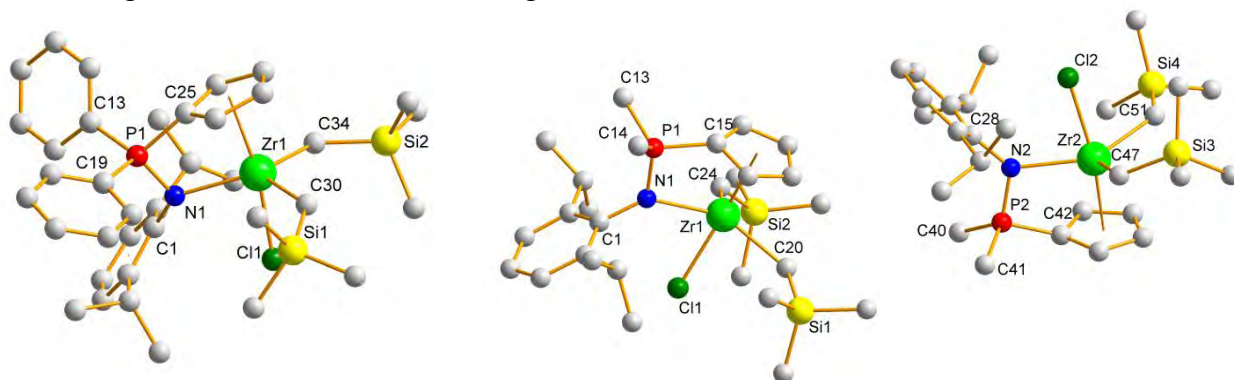
**Tabelle 8:** Relevante  $^1\text{H}$ -/ $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )<sup>14</sup> der Verbindungen  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (mit **X** = **1**, **2**, **4**, **7**) in ppm.\*

	$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	$[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>				
$\text{CHHSiMe}_3$	1.41	1.00/1.49	0.19/0.38	0.14/0.39
$H_{\text{Cp}}$	6.53/6.80	6.27/6.77	/	/
$\text{PMe}_2$	/	0.80	1.29	1.12
<b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR</b>				
$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	59.1	58.2	59.7	59.6
$\text{PMe}_2$	/	13.2	21.8	21.2
$\text{C}_{\text{Cp}}$ (ohne <i>ipso</i> )	113.2/122.5	111.1/120.7	122.8/130.0	128.1/130.2
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b>	11.2	10.2	9.8	11.9

<sup>14</sup> = Die Löslichkeit der Verbindungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ist ausreichend für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung.

### 4.3.3 Kristallographische Charakterisierung

Für alle dargestellten CpPN-Dialkylmonochlorido-Komplexe konnten aus toluolischer Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. In Tabelle 9 und 10 sind zunächst relevante Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel für die Verbindungen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  aufgeführt. In Abbildung 11 findet sich eine Darstellung der beiden Molekülstrukturen.

**Abbildung 11:** links: Molekülstruktur von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ; rechts: Molekülstruktur von  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  - es liegen zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit vor.

$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit.  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  kristallisiert lösungsmittelfrei, aber mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Da sich die Unterschiede der Bindungsparameter in den beiden Molekülen zum Teil oberhalb der  $3\sigma$ -Grenze ( $\sigma$  = Standardabweichung) befinden, werden die relevanten Bindungsparameter in der Tabelle 9 und 10 getrennt aufgeführt ( $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (a) und (b)).

In den Verbindungen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit unsubstituierten Cp-Einheiten ist das Zirkoniumatom wie bei den entsprechenden Neosilylen verzerrt trigonal bipyramidal in einem  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus von den Liganden umgeben, wobei die Cp-

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NBu}$ .



Einheit und das Chloratom die axialen Positionen einnehmen ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-Cl}) = 170.1^\circ$  in  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $163.8^\circ/165.3^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .

**Tabelle 9:** Relevante Bindungslängen der Verbindungen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**a** und **b** sind die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit) in Å.\*

	$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$		$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$		$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$
			(a)		(b)
Kristallsystem	monoklin			monoklin	
Raumgruppe (Z)	P 2 <sub>1</sub> /n (4)			P 2 <sub>1</sub> /c (8)	
Solvens	Toluol			/	
Zr1-N1	2.313(3)	Zr1-N1	2.333(4)	Zr2-N2	2.313(4)
Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.296	Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.275	Zr2-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.274
Zr1-C <sub>Cp</sub> <sup>15</sup>	2.505(3)-2.683(3)	Zr1-C <sub>Cp</sub> <sup>15</sup>	2.488(6)-2.661(8)	Zr2-C <sub>Cp</sub> <sup>15</sup>	2.481(7)-2.655(6)
P1-C25	1.764(3)	P1-C15	1.754(7)	P2-C42	1.748(6)
P1-N1	1.617(2)	P1-N1	1.611(5)	P2-N2	1.609(5)
P1-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>16</sup>	1.78(1)	P1-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>16</sup>	1.79(1)	P1-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>16</sup>	1.79(1)
Zr1-C30	2.258(4)	Zr1-C24	2.244(6)	Zr2-C47	2.249(6)
Zr1-C34	2.258(3)	Zr1-C20	2.289(5)	Zr2-C51	2.291(7)
Zr1-Cl1	2.471(1)	Zr1-Cl1	2.465(2)	Zr2-Cl2	2.482(2)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>17</sup>	1.40(3)	C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>17</sup>	1.40(5)	C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>17</sup>	1.41(2)
$\Delta_{\text{max.}}(\text{C}_{\text{Cp}})^{18}$	0.03(1)	$\Delta_{\text{max.}}(\text{C}_{\text{Cp}})^{18}$	0.05(2)	$\Delta_{\text{max.}}(\text{C}_{\text{Cp}})^{18}$	0.03(1)
C18-Dip <sub>(zentroid)</sub>	3.480	Cl1,-C13	3.513(8)	Cl2-C40,,	3.782(6)
H18-Dip <sub>(zentroid)</sub>	2.831	C26,-Cp <sub>(zentroid)</sub>	3.486(7)	Cl2-C41,,	3.983(6)
C28-Ar <sub>(zentroid)</sub>	3.425				
H28-Ar <sub>(zentroid)</sub>	2.815				

<sup>15</sup> = Bereich der unterschiedlichen C<sub>Cp</sub>-Zr-Abstände; <sup>16</sup> = Mittelwerte der beiden Bindungsabstände; <sup>17</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>18</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände.

Durch den formalen Austausch eines *Neosilyl*- gegen einen Chlorido-Substituenten ist der sterische Anspruch um das Zirkoniumzentrum reduziert und die LEWIS-Acidität erhöht. In Folge dessen sind die Zr-N- (2.313-2.333 Å) und Zr-C<sub>Cp</sub>-Bindungslängen (2.274-2.296 Å) signifikant gegenüber den analogen *Trineosilyl*-Komplexen verkürzt (vgl.  $d(\text{Zr-N}) = 2.360\text{-}2.379$  Å und  $d(\text{Zr-C}_{\text{Cp}}) = 2.369\text{-}2.384$  Å in  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Dadurch bedingt werden etwas größere Bisswinkel ( $\angle(\text{N1-Zr1-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 91.9\text{-}92.1^\circ$  gegenüber  $90.6\text{-}90.7^\circ$  für  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) und eine stärkere Verkipfung des Cp-Rings ( $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 158.6\text{-}158.9^\circ$  gegenüber  $161.1\text{-}161.8^\circ$  für  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) erhalten. Auf der anderen Seite wird durch die kürzeren Zr-N- und Zr-C<sub>Cp</sub>-Bindungen auch wieder eine erhöhte sterische Spannung um das Metallzentrum induziert, die im Zusammenwirken mit Packungseffekten (Abbildung 12) zu einer Erhöhung des Verdrillungswinkels gegenüber den *Trineosilyl*-Derivaten führt ( $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C25}) = 11.2(1)^\circ$  in  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ;  $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C25}) = 7.3(3)^\circ/9.7(3)^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ; gegenüber  $9.7(1)^\circ$  und  $4.6(1)^\circ$  in  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Durch die starke Verdrillung ist die Repulsion der sterisch anspruchsvollen stickstoffgebundenen Dip-Gruppe einseitig forciert, was zu sehr unterschiedlichen N-Zr-C<sub>Neosilyl</sub>-Winkeln führt ( $\angle(\text{N1-Zr1-C30}) = 129.2(1)^\circ$  und

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip,.

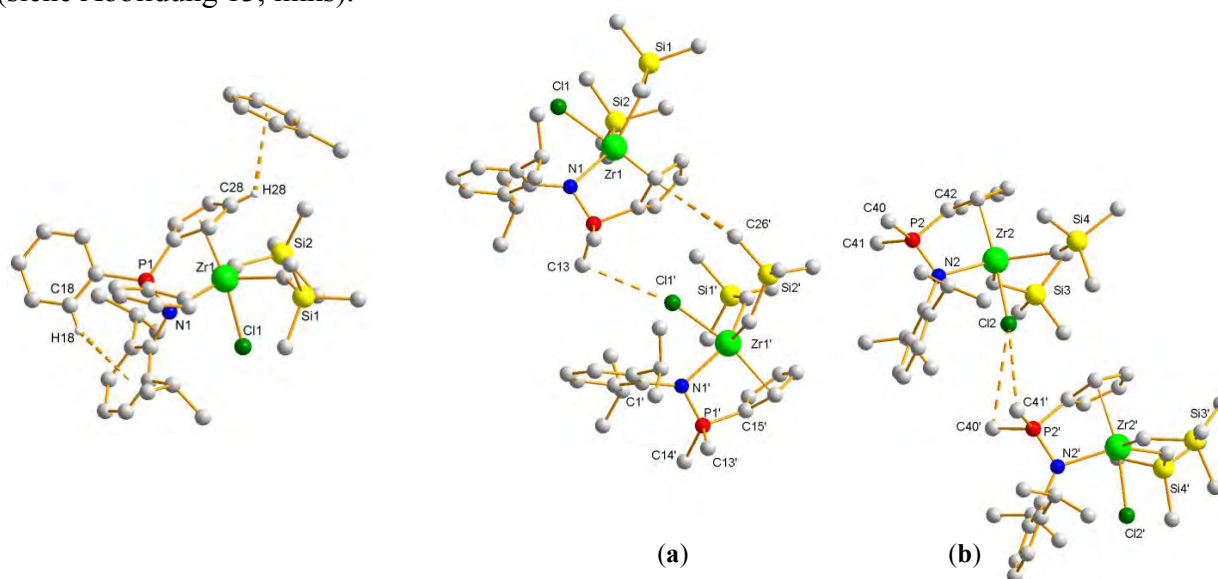
$\angle(\text{N1-Zr1-C34}) = 118.9(1)^\circ$  in  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ;  $\angle(\text{N1-Zr1-C24})/\angle(\text{N2-Zr2-C47}) = 104.7\text{-}105.3^\circ$  und  $\angle(\text{N1-Zr1-C20})/\angle(\text{N2-Zr2-C51}) = 142.6(2)^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .

**Tabelle 10:** Relevante Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindungen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (a und b sind die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit) in  $^\circ$ .

	$[\text{L1ZrR}_2\text{Cl}]^\#$		$[\text{L4ZrR}_2\text{Cl}]$ (a)		$[\text{L4ZrR}_2\text{Cl}]$ (b)
N1-P1-C25	97.9(1)	N1-P1-C15	98.0(3)	N2-P2-C42	97.2(3)
N1-P1-C13	115.4(1)	N1-P1-C14	117.1(3)	N2-P2-C40	117.0(3)
N1-P1-C19	115.5(1)	N1-P1-C13	116.9(3)	N2-P2-C41	118.2(3)
C13-P1-C19	107.8(1)	C13-P1-C14	104.1(4)	C40-P1-C41	103.8(3)
N1-Zr1-C30	129.2(1)	N1-Zr1-C24	104.7(2)	N2-Zr2-C47	105.3(2)
N1-Zr1-C34	118.9(1)	N1-Zr1-C20	146.0(2)	N2-Zr2-C51	142.6(2)
N1-Zr1-Cl1	78.4(1)	N1-Zr1-Cl1	78.3(1)	N2-Zr2-Cl2	78.8(1)
C30-Zr1-C34	106.5(1)	C24-Zr1-C20	102.8(2)	C51-Zr2-C47	106.5(2)
$\text{Cp}_{(\text{zentrum})}\text{-Zr1-N1}$	92.0	$\text{Cp}_{(\text{zentrum})}\text{-Zr1-N1}$	92.1	$\text{Cp}_{(\text{zentrum})}\text{-Zr2-N2}$	91.9
$\text{Cp}_{(\text{zentrum})}\text{-Zr1-Cl1}$	170.1	$\text{Cp}_{(\text{zentrum})}\text{-Zr1-Cl1}$	163.8	$\text{Cp}_{(\text{zentrum})}\text{-Zr2-Cl2}$	165.3
Zr1-C34-Si2	125.2(2)	Zr1-C24-Si2	125.9(3)	Zr2-C47-Si3	124.8(3)
Zr1-C30-Si1	133.4(2)	Zr1-C20-Si1	123.7(3)	Zr2-C51-Si4	126.8(3)
P1-C25- $\text{Cp}_{(\text{zentrum})}$	158.6	P1-C15- $\text{Cp}_{(\text{zentrum})}$	159.5(6)	P2-C42- $\text{Cp}_{(\text{zentrum})}$	159.9
C25-P1-N1-C1	156.5(2)	C15-P1-N1-C1	176.2(4)	C42-P2-N2-C28	172.5(4)
Zr1-N1-P1-C25	11.2(1)	Zr1-N1-P1-C15	7.3(3)	Zr1-N1-P1-C42	9.7(3)
$\sum \text{N}^{19}$	358.5(3)	$\sum \text{N}^{19}$	359.9(9)	$\sum \text{N}^{19}$	360.0(9)

<sup>19</sup> = Winkelsumme um die jeweiligen Stickstoffatome; <sup>#</sup> R =  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ .

Bei  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  ist dieser Effekt stark vermindert, was erneut auf die bereits beim entsprechenden Trineosilyl-Derivat  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  beobachtete, intramolekulare „*edge-to-face*“-CH, $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem aromatischen System der Dip-Gruppe und einem phenylisch gebundenem Proton zurückzuführen ist ( $d(\text{C}(11)\cdots\text{Dip}_{(\text{zentrum})}) = 3.480(1) \text{ \AA}$ ) (siehe Abbildung 13, links).



**Abbildung 12:** Ausschnitte aus der Kristallpackung von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (links) und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (rechts).

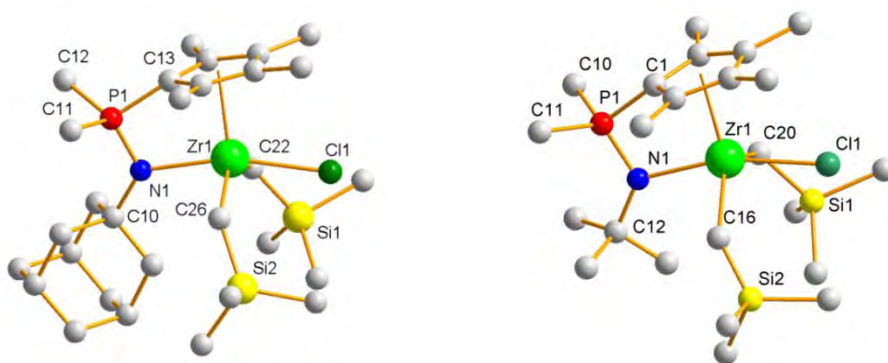
\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

Zusätzlich findet sich in der Kristallpackung eine  $\text{Cp-H}\cdots\text{Ar}_{(\text{zentroid})}$ -Wechselwirkung zwischen dem Cp-Ring und dem im Kristallgitter vorhandenen Toluol-Molekül ( $d(\text{C28}\cdots\text{Ar}_{(\text{zentroid})}) = 3.425(3) \text{ \AA}$ ). Die Unterschiede zwischen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  sind gering und im Wesentlichen auf diese intra- und intermolekularen wasserstoffbrückenähnlichen Wechselwirkungen zurückzuführen.

Die gefundenen Zirkonium-Chlor-Bindungslängen sind mit  $2.465\text{--}2.482 \text{ \AA}$  exakt in dem Bereich, der für  $\text{Zr-Cl}_{\text{ax}}$ -Abstände in trigonalen Bipyramiden in der Literatur beschrieben ist.<sup>[185]</sup> Die restlichen Winkel und Abstände sind fast gleichauf mit den entsprechenden Größen in den *Neosilyl*-Derivaten.

Die Unterschiede zwischen  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]^*$  (**a**) und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**b**) zeigen sich vor allen in einer etwas stärkeren Linearisierung der  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-Cl}$ -Achse ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-Cl}) = 163.8^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**a**) gegenüber  $165.3^\circ$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**b**)) sowie einer geringfügigen Aufweitung der  $\text{Zr-Cl-}$  ( $d(\text{Zr-Cl}) = 2.465(2) \text{ \AA}$  in **Zr-14** (**a**) gegenüber  $2.482(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**b**)) und der  $\text{Zr-N}$ -Bindung ( $d(\text{Zr-N}) = 2.333(4) \text{ \AA}$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**a**) gegenüber  $2.313(4) \text{ \AA}$  in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**b**)). Diese unterschiedlichen Strukturmerkmale sind auf Packungseffekte zurückzuführen (Abbildung 12). Beide Moleküle bilden über  $\text{Cl}\cdots\text{H-C}_{\text{Me}}$ -Wechselwirkungen ( $d(\text{Cl11}'\cdots\text{C13}) = 3.513(8) \text{ \AA}$  bzw.  $d(\text{Cl2}\cdots\text{C40}') = 3.782(6) \text{ \AA}$ ; siehe Abbildung 12, rechts) Kolumnarstrukturen aus, die parallel zueinander angeordnet sind. Während in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**b**) die Kolumnarstruktur zusätzlich über eine zweite  $\text{Cl}\cdots\text{H-C}_{\text{Me}}$ -Wechselwirkung stabilisiert wird ( $d(\text{Cl2}\cdots\text{C41}') = 3.983(6) \text{ \AA}$ ), findet in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (**a**) stattdessen eine additive Stabilisierung über „edge-to-face“- $\text{CH},\pi$ -Wechselwirkungen statt ( $\text{SiC-H}\cdots\text{Cp}_{(\text{zentroid})}$ :  $d(\text{C26}'\cdots\text{C}_{\text{Cp}(\text{zentroid})}) = 3.486(7) \text{ \AA}$ ).

Für die Verbindungen  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  wird, analog zu den *Neosilyl*-Derivaten, ein Koordinationspolyeder gefunden, in dem der sterisch anspruchsvolle permethylierte Cp-Rest eine äquatoriale Position besetzt. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel sind den Tabellen 11 und 12 zu entnehmen, eine Darstellung der Molekülstruktur findet sich in Abbildung 13.



**Abbildung 13:** links: Molekülstruktur von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ; rechts: Molekülstruktur von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

Die, im Vergleich zu den entsprechenden *Trineosilylen*, weniger überfüllte Koordinationssphäre wirkt sich am stärksten auf den Zr-N-Bindungsabstand aus, der mit 2.280(3) Å ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) und 2.272(2) Å ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) um 0.283 Å bzw. 0.133 Å kürzer als in den *Trineosilyl*-Derivaten und ebenfalls kürzer als in den Komplexen [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] und [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] ist. Hingegen unterscheiden sich die C<sub>Cp(zentroid)</sub>-Zr-Abstände mit 2.273 Å in [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) und 2.259 Å in [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] nur minimal von den betreffenden Abständen in den zugehörigen *Trineosilyl*-Derivaten: d(Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub>) = 2.277 Å in [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. 2.269 Å in [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

**Tabelle 11:** Relevante Bindungslängen der Verbindungen [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] und [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] in Å.

	[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]		[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]
Kristallsystem	monoklin		monoklin
Raumgruppe (Z)	P 2 <sub>1</sub> /n(4)		C 2/c(4)
Zr1-N1	2.280(3)	Zr1-N1	2.272(2)
Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.273	Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.259
Zr1-C <sub>Cp</sub> <sup>20</sup>	2.466(5)-2.662(5)	Zr1-C <sub>Cp</sub> <sup>20</sup>	2.451(2)-2.641(3)
P1-C13	1.759(5)	P1-C1	1.772(2)
P1-N1	1.607(4)	P1-N1	1.602(3)
P1-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>21</sup>	1.80(1)	P1-C <sub>Ph/Me</sub> <sup>21</sup>	1.80(1)
Zr1-C26	2.277(4)	Zr1-C20	2.283(2)
Zr1-C22	2.289(4)	Zr1-C16	2.310(7)
Zr1-Cl1	2.500(1)	Zr1-Cl1	2.510(1)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>22</sup>	1.42(1)	C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>22</sup>	1.42(1)
Δ <sub>max.</sub> (C <sub>Cp</sub> ) <sup>23</sup>	0.08(1)	Δ <sub>max.</sub> (C <sub>Cp</sub> ) <sup>23</sup>	0.04
Cl1 <sub>1</sub> -C12	3.741(4)	Cl1 <sub>1</sub> -C10	3.884(3)
Cl1 <sub>1</sub> -H12A	2.977(1)	Cl1 <sub>1</sub> -H10C	2.943(1)
Cl1 <sub>1</sub> -C11	3.599(4)	Cl1 <sub>1</sub> -C11	3.737(3)
Cl1 <sub>1</sub> -H11A	2.714(1)	Cl1 <sub>1</sub> -H11A	2.810(1)
C13-C4 <sub>1</sub>	3.843(7)	C <sub>Cp(zentroid)</sub> -H15B <sub>1</sub>	2.759(1)
C17-C4 <sub>1</sub>	3.597(7)		
C11-C4 <sub>1</sub>	3.711(7)		
C13-H4 <sub>1</sub>	3.100(5)		
C17-H4 <sub>1</sub>	2.869(5)		
C14-H4 <sub>1</sub>	2.810(5)		

<sup>20</sup> = Bereich der C<sub>Cp</sub>-Zr-Abstände; <sup>21</sup> = Mittelwerte der beiden Bindungsabstände; <sup>22</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>23</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände.

Die gemittelten Winkel ∠(N-Zr-C<sub>Neosilyl</sub>) liegen für beide Komplexe bei etwa 89.1° und sind damit um durchschnittlich 5.6° ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) bzw. 3.9° ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) größer als bei den Verbindungen mit jeweils drei *Neosilyl*-Substituenten ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]). Dadurch ist die sterische Repulsion mit dem stickstoffgebundenem 1-Adamantyl- bzw. *tert*-Butyl-Rest stark vermindert und nicht mehr ausreichend, um zwischen diesen ähnlich aufgebauten *tert*-Alkylresten einen Unterschied bzgl. deren sterischen Eigenschaften kenntlich zu machen.

**Tabelle 12:** Relevante Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindungen [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] und [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] in °.\*

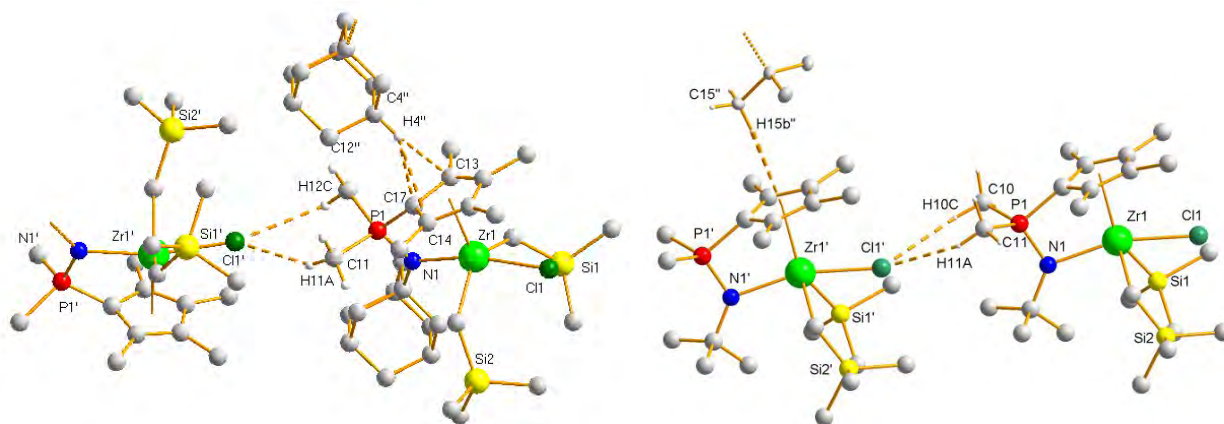
	[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]		[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]
N1-P1-C13	98.8(2)	N1-P1-C1	98.1(1)
N1-P1-C11	117.6(2)	N1-P1-C10	117.5(1)
N1-P1-C12	116.9(2)	N1-P1-C11	117.8(1)
C11-P1-C12	102.2(2)	C10-P1-C11	101.3(1)
N1-Zr1-C22	88.0(1)	N1-Zr1-C20	89.9(1)
N1-Zr1-C26	90.2(1)	N1-Zr1-C16	88.2(2)
N1-Zr1-Cl1	163.8(1)	N1-Zr1-Cl1	163.1(1)
C22-Zr1-C26	133.7(1)	C20-Zr1-C16	127.5(2)
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N1	94.2	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N1	94.6
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-Cl1	102.0	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-Cl1	102.3
Zr1-C22-Si1	130.7(2)	Zr1-C20-Si1	126.2(1)
Zr1-C26-Si2	139.8(2)	Zr1-C16-Si2	146.4(4)
P1-C13-Cp <sub>(zentroid)</sub>	158.6	P1-C1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	158.9(2)
C13-P1-N1-C1	156.5(2)	C12-P1-N1-C1	175.7(2)
Zr1-N1-P1-C13	11.2(1)	Zr1-N1-P1-C1	2.1(1)
ΣN <sup>24</sup>	358.5(3)	ΣN <sup>30</sup>	360.0(5)

<sup>24</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom.

Die kürzeren Zr-N-Abstände bewirken, wie bereits bei den Komplexen [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] und [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] beschrieben, vergrößerte Bisswinkel ( $\angle(N1-Zr1-Cp_{(zentroid)}) = 94.2-94.6^\circ$  gegenüber  $90.4-92.8^\circ$  bei [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) und eine stärkere Verkipfung der Cp-Einheit ( $\angle(P1-C1-Cp_{(zentroid)}) = 158.6-158.9^\circ$  gegenüber  $160.7-163.6^\circ$  für [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]). Die minimalen Unterschiede, die zwischen den Komplexen [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] und [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] gefunden werden, können nahezu vollständig auf Packungseffekte zurückgeführt werden (Abbildung 14). Beide Komplexe bilden über die Chloratome zwei schwache Wasserstoffbrücken zu den phosphorgebundenen Methylgruppen des Nachbarmoleküls aus, wobei jeweils eine Wechselwirkung mit  $d(Cl1 \cdots H11A) = 2.714(1) \text{ \AA}$  ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) bzw.  $d(Cl1 \cdots H11A) = 2.810(1) \text{ \AA}$  ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) unter der Summe der VAN-DER WAALS-Radien ( $2.84 \text{ \AA}$ )<sup>[161]</sup> und die andere mit  $d(Cl1 \cdots H12C) = 2.977(1) \text{ \AA}$  ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) bzw.  $d(Cl1 \cdots H10C) = 2.943(1) \text{ \AA}$  ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) etwas darüber liegt. Zusätzlich finden sich in beiden Kristallpackungen Netzwerkstrukturen, die durch „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkungen über die Cp-Einheit mit einem  $\gamma$ -Ad-Wasserstoffatom ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) bzw.  $\beta$ -Wasserstoffatom der *tert*-Butyl-Einheit ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) des Nachbarmoleküls zustande kommen. In Komplex [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] findet die Wechselwirkung über das C<sub>Cp</sub>-Zentroid statt, wobei der Bindungsabstand  $d(C_{Cp} \cdots H15B)$  mit  $2.759(1) \text{ \AA}$  unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt ( $2.79 \text{ \AA}$ ).<sup>[161]</sup> Hingegen interagieren in Komplex [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] die Kohlenstoffatome C11, C12 und C13 mit dem  $\gamma$ -Ad-Wasserstoffatom des benachbarten Moleküls. Die Bindungsabstände sind mit  $d(C13 \cdots H4) = 3.100(5) \text{ \AA}$ ,  $d(C17 \cdots H4) = 2.869(5) \text{ \AA}$  und  $d(C14 \cdots H4) = 2.810(5) \text{ \AA}$  für die Wechselwirkungen mit den

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NtBu.

Kohlenstoffatomen C17 und C14 nur knapp oberhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien.



**Abbildung 14:** Ausschnitte aus der Kristallpackung von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (links) und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (rechts).

Der Abstand zum Kohlenstoffatom C13 ist bereits deutlich weiter und könnte auch rein geometrisch bedingt sein, allerdings lässt sich eine schwache Wechselwirkung nicht ausschließen. Festzuhalten bleibt, dass die Wechselwirkung beim Komplex  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]^*$  forciert mit einer Seite des Cp-Rings stattfindet, wodurch mit  $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C13}) = 11.2(1)^\circ$  ein sehr große Verdrillung der Ligandstruktur induziert wird (vgl.  $\angle(\text{Zr1-N1-P1-C13}) = 2.1(1)^\circ$  in  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ). Ein weitere Folge dieser einseitig verstärkten intermolekularen Wechselwirkung zeigt sich in der recht großen Varianz der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängen in der Cp-Einheit ( $\Delta_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}}) = 0.08 \text{ \AA}$ ). Die intermolekularen Wechselwirkungen unter Beteiligung der permethylierten Cp-Einheiten können auch dafür verantwortlich gemacht werden, dass die  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Zr}$ -Bindungsabstände in  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit  $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Zr}) = 2.259\text{-}2.273 \text{ \AA}$  gegenüber den Komplexen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  bzw.  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit  $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Zr}) = 2.274\text{-}2.296 \text{ \AA}$  nur marginal verkürzt sind. Die etwas längeren Zr-Cl-Abstände von  $2.500\text{-}2.510 \text{ \AA}$  in  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  bzw.  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  gegenüber  $2.471\text{-}2.482 \text{ \AA}$  in den Komplexen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  bzw.  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  lassen sich auf Basis einer stärkeren von den beiden Chloratomen ausgehenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung in  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (gegenüber  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  bzw.  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ ) ebenfalls plausibel erklären. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Cl-Atome in *trans*-Position zum Phosphazen-Donor sterisch deutlich weniger abgeschirmt sind.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

## 5 Kationische CpPN-Alkyle

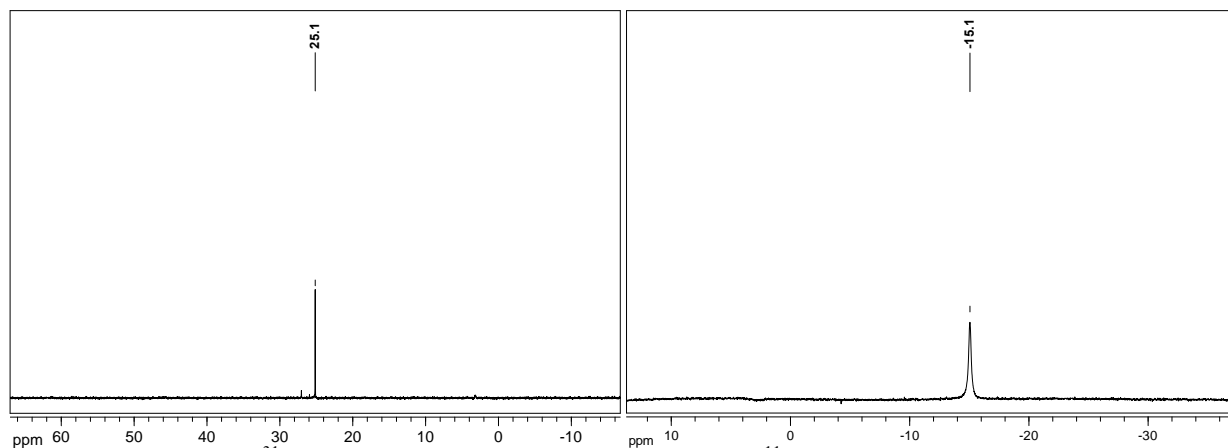
Es ist allgemein anerkannt, dass kationische Derivate bei der Polymerisation von Olefinen die katalytisch aktiven Spezies darstellen. Daher ist es für die Polymerisationskatalyse von großer Bedeutung, dass 1) die Generierung kationischer Spezies möglich und 2) die Stabilität der kationischen Spezies ausreichend ist, sowie 3) strukturelle Erkenntnisse über die kationische Spezies vorliegen, um Struktur-Wirkungsbeziehungen evaluieren zu können. Als gut geeignete Cokatalysatoren für die Polymerisationskatalyse haben sich Perfluorarylborane und -borate bewährt. Darüber hinaus bieten sie den Vorteil, dass bei stöchiometrischen Reaktionen mit alkylsubstituierten Präkatalysatoren häufig isolier- und charakterisierbare kationische Spezies generiert werden können.<sup>[186]</sup> Mit den CpPN-*Neosilyl*- und Benzyl-Komplexen liegen gut geeignete Präkursoren vor, um diese für solche Testreaktionen einzusetzen. Aus diesem Grund wurden stöchiometrische Umsetzungen der CpPN-Alkyl-Komplexe mit den gängigen Cokatalysatoren BCF,  $[\text{NMe}_2\text{HPh}][\text{BAr}^{\text{F}}]$ ,  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  und  $[\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$  im NMR-Maßstab durchgeführt (Umsetzungen mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  siehe Experimenteller Teil). Als Lösungsmittel wurde zunächst  $\text{C}_6\text{D}_6$  verwendet. Es zeigte sich allerdings, dass die generierten Spezies allesamt in  $\text{C}_6\text{D}_6$  unlösliche Öle bilden. Die schlechte Löslichkeit, die für kationische Metallocen-Derivate häufig in der Literatur beschrieben ist,<sup>[187]</sup> wurde genutzt, um benzollösliche Verunreinigungen (z. B. überschüssiges BCF) zu entfernen. Die benzolische Phase wurde abdekantiert und der ölige Rückstand in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und schließlich NMR-spektroskopisch, unter Verwendung von 2D-Methoden (COSY-, HMQC-, HMBC-, NOESY-Spektroskopie) und Heterokern-NMR-Spektroskopie ( $^{31}\text{P}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie), untersucht.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  hat sich in der Charakterisierung kationischer Alkyl-Komplexe der 4. Gruppe bewährt, da es ein gutes Lösungsvermögen für polare Verbindungen mitbringt, gegenüber Alkyl-Komplexen der 4. Gruppe aber recht reaktionsträge ist und nur über ein geringes Koordinationsvermögen verfügt.

### 5.1 Umsetzungen mit BCF

#### 5.1.1 Reaktionen von CpPN-*Neosilyl*-Komplexen mit BCF

Für die Umsetzungen mit BCF wurden die CpPN-*Neosilyl*-Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$ ,  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  als Edukte eingesetzt. Bei allen durchgeführten Reaktionen wurden selektive Umsätze festgestellt und die gebildeten Produkte konnten zweifelsfrei NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Da als Reaktionsprodukte nicht die klassischerweise zu erwartenden einfachen Monoalkylabstraktionsprodukte erhalten wurden, sollen im folgenden zunächst beispielhaft anhand der Umsetzung von  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit BCF die NMR-spektroskopischen Befunde für das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung im Detail diskutiert werden. In Abbildung 15 sind die zugehörigen  $^{11}\text{B}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des Reaktionsproduktes der Umsetzung von BCF mit  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  dargestellt.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

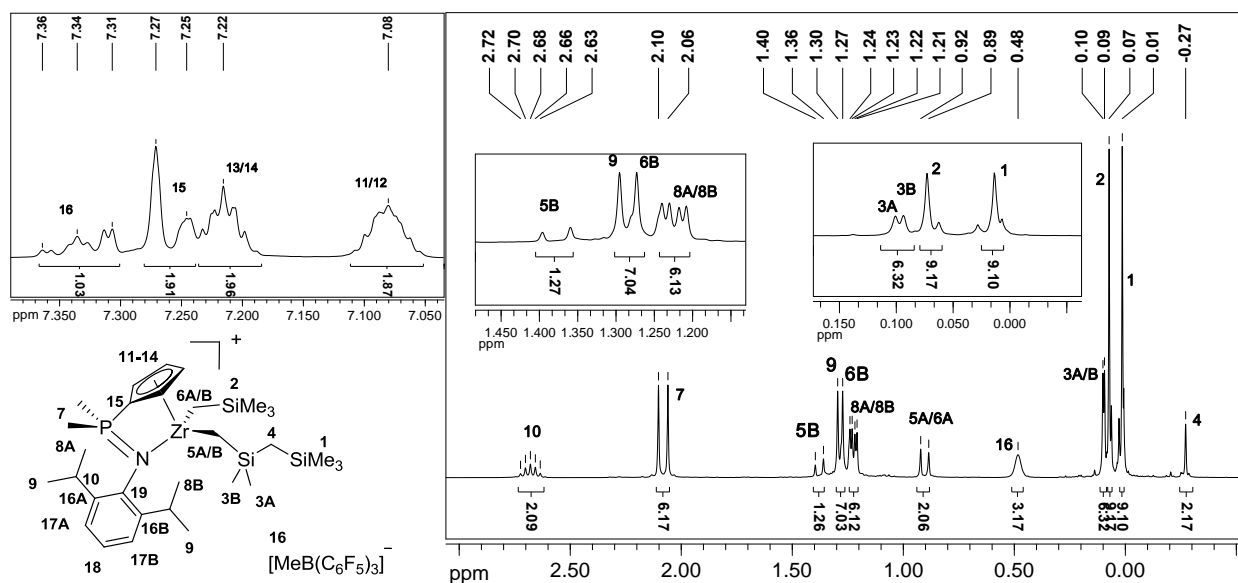


**Abbildung 15:** links:  $^{31}\text{P}$ -NMR- (202.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und rechts:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (161.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .

Beide Spektren indizieren einen hochselektiven Umsatz der phosphor- und borhaltigen Komponenten, wobei die CpPN-Spezies gegenüber dem eingesetzten Edukt ( $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$ ) um über 15 ppm zu tieferem Feld und die gebildete Perfluorborverbindung über 70 ppm zu höherem Feld verschoben wurde (vgl.  $\delta_{\text{B}} = 61.3$  ppm für BCF in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).<sup>[188]</sup> Während der Hochfeldshift des CpPN-Komplexes eine mögliche Kationisierung nahelegt, ist die chemische Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum charakteristisch für die Bildung eines tetrakoordinierten anionischen Borats.<sup>[189]</sup> Genauere Informationen über die Molekülstruktur der gebildeten Spezies werden aus den  $^1\text{H}$ -NMR- (Abbildung 16) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abbildung 17) erhalten, die in Kombination mit 2D-Methoden, klar aufzeigen, dass die in Abbildung 16 (links, unten) dargestellte Verbindung als das Reaktionsprodukt der Umsetzung deklariert werden kann. Bei der Umsetzung von Verbindungen des Typs  $[\text{CpM}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) mit BCF findet üblicherweise ein Neosilyl-Gruppentransfer auf das Borzentrum statt, wobei entweder ein *inner-sphere*- oder ein *outer-sphere*-Ionenpaar<sup>[190]</sup> gebildet werden kann. Dabei ist die Tendenz zur Bildung von *outer-sphere*-Ionenpaaren, aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Neosilyl-Gruppen, i. d. R. deutlich stärker ausgeprägt als z. B. bei analog aufgebauten Methyl-Derivaten.<sup>[191]</sup> In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden für die  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ -Gruppe häufig Resonanzen im Bereich von  $\delta_{\text{H}} \sim 0.9\text{--}1.65$  ppm gefunden.<sup>[192]</sup> Borgebundene  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppen zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, aufgrund der skalaren Wechselwirkung mit den  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Quadrupolkernen, immer ein sehr breites Signal und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können die betreffenden Kohlenstoffatome oft sogar überhaupt nicht direkt detektiert werden.<sup>[193]</sup> Die genannten Kriterien indizieren eindeutig das breite Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 0.48$  ppm als borgebundene Einheit. Das Signal für das betreffende Kohlenstoffatom wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht gefunden, aber im HMQC ist ein Kreuzsignal mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz ( $\delta_{\text{H}} = 0.48$  ppm) bei 11.7 ppm zu erkennen. Die Verschiebungswerte im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie das Integral mit einem Wert von drei (im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) geben starke Hinweise auf eine borgebundene Methylgruppe (vgl.  $\delta_{\text{H}} = 0.48$  ppm für freies  $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ).<sup>[194]</sup>

\*  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

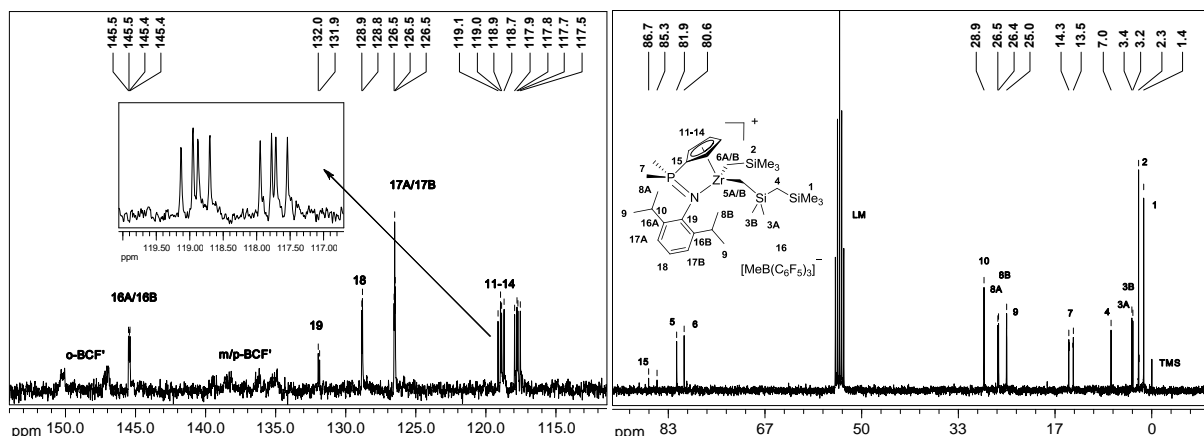




**Abbildung 16:** links oben: Aromatischer Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ , rechts: aliphatischer Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ; (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

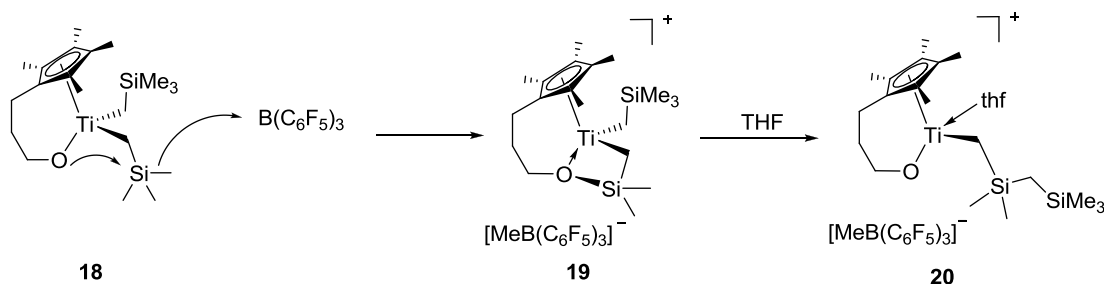
In der Literatur ist darüber berichtet worden, dass Metallocen-Derivate  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  mit BCF ein Kontaktionenpaar bilden können bei der kein Alkyl-Gruppentransfer stattgefunden hat, sondern nur eine schwache  $\mu$ -verbrückende Wechselwirkung zwischen einer siliciumgebundenen Methylgruppe und dem Boratom stattfindet ( $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)\mu\text{-Me-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ).<sup>[195]</sup> Dies zeigt sich in diesem Fall eindrucksvoll darin, dass die beiden zirkoniumgebundenen Methylengruppen im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum isochron sind und für die siliciumgebundenen Methylgruppen der Neosilyleinheiten das Integralverhältnis 9:6:3 gefunden wird, wobei die Resonanz mit dem Integral 3 aufgrund der Wechselwirkung mit dem Boratom stark verbreitert ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  werden für die siliciumgebundenen Methylgruppen zwischen 0.01-0.10 ppm insgesamt vier Signale gefunden (die Signale bei 0.09 und 0.10 ppm sind überlappt), die im Integralverhältnis 9:9:3:3 stehen. Auch für die Methylengruppen werden vier Signale detektiert, die in einem Integralverhältnis von 2:2:1:1 stehen: bei -0.27 ppm als Singulett mit dem Integral 2, bei 0.90 ppm als Dublett mit einer  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 10.7 Hz und einem Integral von 2, bei 1.28 ppm ein überlagertes Signal mit dem Integral 1 und schließlich bei 1.50 ppm ein Dublett mit einer  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 11.1 Hz und dem Integral 1. Im COSY-Spektrum zeigen sich dabei Kreuzsignale zwischen 0.90  $\leftrightarrow$  1.28 ppm und 0.90  $\leftrightarrow$  1.50 ppm. Die Resonanzpaare bei 0.9/1.28 ppm und 0.9/1.50 ppm können im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 17) via HMQC-Analyse den Signalen bei 80.6 und 81.9 ppm zugeordnet werden und sind damit eindeutig zwei zirkoniumgebundenen Methylengruppen mit diastereotopen Wasserstoffatomen zuzuordnen. Dem Singulett mit dem Integral 2 bei -0.27 ppm wird über das HMQC-Spektrum die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta_{\text{C}} = 7.0$  ppm zugeordnet, womit es für eine zirkoniumgebundene Methylengruppe deutlich zu weit hochfeldverschoben wäre. Zudem wären für eine zirkoniumgebundene Methylengruppe zwei diastereotope Protonen zu erwarten.

\*  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .



**Abbildung 17:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ; **links:** der aromatische Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums; **rechts:** der aliphatische Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums.

Von HESSEN und Mitarbeitern<sup>[196]</sup> wurde bei der Umsetzung von  $[(\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2)_3\text{O})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  **18** (Schema 10) mit BCF darüber berichtet, dass am Siliciumatom LEWIS-säure-vermittelt eine nukleophile Substitution einer siliciumgebundenen Methylgruppe durch die Alkoxo-Funktion unter Bildung eines Tetrazyklus **19** stattgefunden hat.

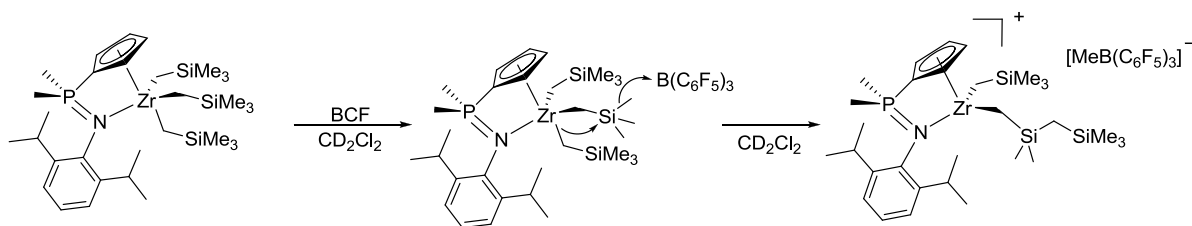


**Schema 10:** Von HESSEN und Mitarbeitern beobachtete Produkte bei der Umsetzung eines Titan-Komplexes mit BCF.<sup>[196]</sup>

Der dabei gebildete Tetrazyklus **19** wird in THF durch intramolekularen nukleophilen Angriff der  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe geöffnet, wobei eine  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Einheit ausgebildet wird. Die titangebundene  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe zeigt in den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakteristische Aufspaltungen und Verschiebungen, die auch für das Reaktionsprodukt der Umsetzung von BCF mit  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  gefunden werden (z. B.  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ :  $\delta_{\text{H}} = -0.44$  ppm;  $\delta_{\text{C}} = 5.73$  ppm für **19**; vgl.  $\delta_{\text{H}} = -0.27$  ppm;  $\delta_{\text{C}} = 7.00$  ppm für  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ).<sup>[196]</sup> Die Rolle der Alkoxo-Gruppe könnte im Falle der CpPN-Komplexe die Phosphazeneinheit übernehmen. Dagegen sprechen allerdings drei Faktoren: 1) die kleinere Ladungsdichte am Stickstoffatom, 2) der hohe sterische Anspruch des stickstoffgebundenen Substituenten und 3) die deutlich höhere Oxophilie des Siliciums.<sup>[197]</sup>

Eine, zu der in Schema 10 dargestellten, vergleichbare Reaktion, wurde bei der Umsetzung eines  $\beta$ -Diketiminato-Scandiumdineosilyls mit BCF beobachtet, nur dass in diesem Fall die Reaktion vermutlich durch die zweite Neosilylgruppe initiiert wurde.<sup>[198]</sup> Eine analoge Reaktion wäre für CpPN-Neosilyl-Komplexe ebenfalls denkbar (Schema 11). Für einen

solchen Mechanismus spricht die dicht besetzte Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom, die zum Einen eine Annäherung der BCF-Gruppe an das Methylen-Kohlenstoffatom erschwert und zum Anderen intramolekulare Reaktionen zwischen den *Neosilyl*gruppen aufgrund der räumlichen Nähe begünstigt.<sup>[174]</sup>

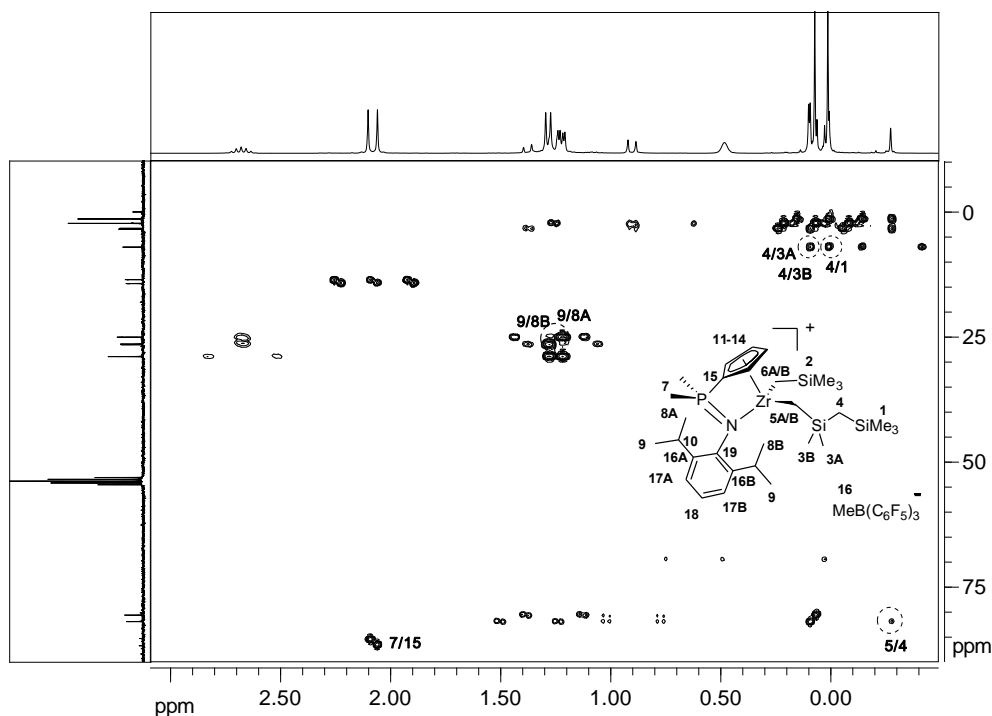


**Schema 11:** Umsetzung von BCF mit  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und unerwartete Bildung von  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3)][MeB(C_6F_5)_3]$ ; eine  $S_N1$ -artige Reaktion ist aufgrund der intrinsischen Instabilität von Siliceniumionen auszuschließen,<sup>[199]</sup> üblicherweise werden für Silicium  $S_N2$ -artige Reaktionen unter Bildung einer pentavalenten Zwischenstufe postuliert.<sup>[200]</sup>

Unter der Annahme, dass die Molekülstruktur der gebildeten Verbindung durch  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3)][MeB(C_6F_5)_3]^*$  repräsentiert wird, lassen sich neben der Aufspaltung und den Integralen der siliciumgebundenen Methylengruppen auch die der Methylgruppen verstehen. In  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3)][MeB(C_6F_5)_3]$  sind die zwei *SiMe<sub>3</sub>*-Gruppen, 1 und 2, (siehe Abbildung 17) zueinander heterotop, während die zwei Methylgruppen 3A und 3B zueinander diastereotop sind, was die Aufspaltung in zwei Signale, sowohl im  $^1H$ -NMR- ( $\delta_H = 0.09/0.10$  ppm) als auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $\delta_C = 3.2/3.4$  ppm) erklärt. Die Diasterotopie ist dabei auf das chirale Zirkoniumzentrum zurückzuführen. Daraus resultierend werden auch fünf Signale für die  $C_{Cp}$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erhalten. Die Isochronie der beiden Wasserstoffatome der zwischen den Siliciumatomen befindlichen Methylen-Einheit lässt sich plausibel damit erklären, dass die Anisochronie diastereotoper Protonen in der Regel eine Funktion des Abstandes zum chiralen Element ist.<sup>[201]</sup>

Das Strukturelement der  $CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3$ -Gruppe kann letztlich durch das HMBC-Experiment evaluiert werden (Abbildung 18). Darin zeigt sich, dass die  $^{13}C$ -NMR-Resonanz für das Kohlenstoffatom der Methylengruppe 4, die zwischen den beiden Siliciumatomen angenommen wird, Kreuzsignale zu den  $^1H$ -NMR-Resonanzen der *SiMe<sub>3</sub>*-Gruppe 1 und zu den beiden diastereotopen Methylgruppen 3A und 3B aufweist. Zusätzlich wird ein Kreuzsignal für die  $^{13}C$ -NMR-Resonanz des zirkoniumgebundenen Methylenkohlenstoffatoms 5 (an dem die Protonen 5A und 5B gebunden sind) zu den Protonen der Methylengruppe 4 gefunden, was eindeutig das Vorliegen einer  $Zr-CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3$ -Einheit anzeigt. Da im NOESY-Spektrum (Abbildung 19, links) zusätzlich ein Kreuzsignal zwischen den Resonanzen für die Protonen der beiden unterschiedlichen zirkoniumgebundenen Methylengruppen gefunden wird, kann die Konnektivität für den kationischen Teil der postulierten Molekülstruktur von  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3)][MeB(C_6F_5)_3]$  als verifiziert betrachtet werden.

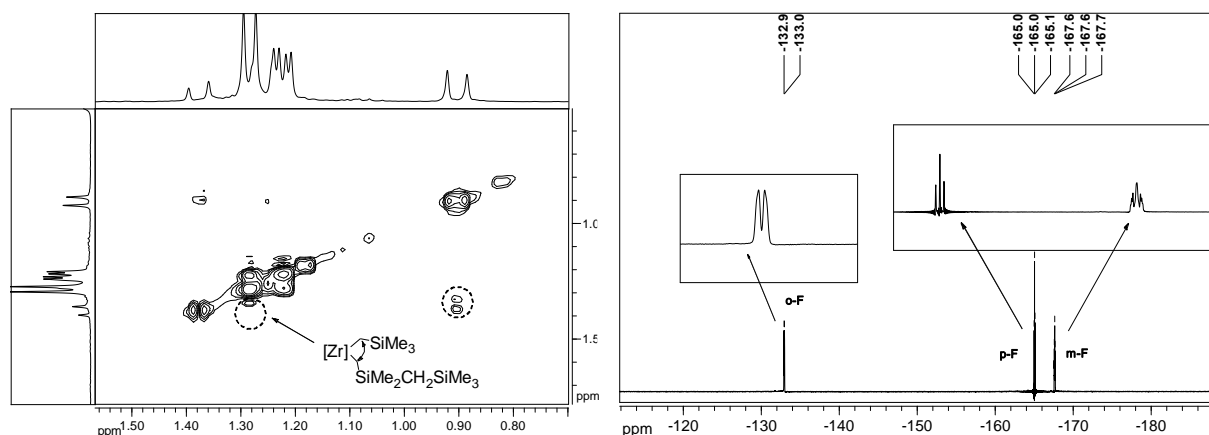
\*  $L4 = C_5H_4PMe_2NDip$ .



**Abbildung 18:** HMBC-Spektrum der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (das Kreuzsignal für die BMe-Gruppe wird erst bei einer stärkeren Vergrößerung sichtbar); die Kreuzsignale werden als  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR-Resonanzpaare angegeben.

Von hoher Relevanz für potentielle katalytische Anwendungen ist aber vor allem die Kation-Anion-Wechselwirkung. Für kationische Komplexe der 4. Gruppe wird in Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln oder Reagenzien mit  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als Gegenion in der Regel ein *inner-sphere*-Ionenpaar ausgebildet,<sup>[202]</sup> es sind aber auch Beispiele bekannt, in denen *outer-sphere*-<sup>[203]</sup> oder solvensgetrennte Ionenpaare<sup>[204]</sup> gefunden wurden. Bei einem Vergleich der chemischen Verschiebung der borgebundenen Methylgruppe mit derjenigen, die in der Literatur für das freie  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Anion gefunden wird, zeigt sich ein hoher Grad an Übereinstimmung (Literatur:<sup>[205]</sup>  $\delta_{\text{H}} = 0.40$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 9.58$  ppm; gefunden:  $\delta_{\text{H}} = 0.48$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 10.3$  ppm). Hinzu kommt, dass im NOESY-Spektrum für die borgebundene Methylgruppe kein Kreuzsignal detektiert werden kann (Abbildung 19, links). Maßgebend ist allerdings die Auswertung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 19, rechts). Es ist allgemein anerkannt, dass für Anionen des Typs  $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (mit  $\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ) die Differenz der Resonanzen für die *meta*- und *para*-Fluoratome im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum als entscheidende Größe für Ionenpaar-Interaktionen zu einem metallorganischen Kation dienen kann.<sup>[206]</sup> Eine zunehmende Elektronendichte am Boratom resultiert in einem Hochfeldshift der Resonanz für das *p*-Fluoratom, so dass für Differenzen  $\Delta\delta(m-p-F) < 3$  ppm das Vorliegen eines *outer-sphere*-Ionenpaares angenommen werden kann.<sup>[207]</sup> Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^*$  ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Resonanzen beträgt  $\Delta\delta(m-p-F) = 2.6$  ppm, womit ein eindeutiger Nachweis für ein getrenntes Ionenpaar vorliegt.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

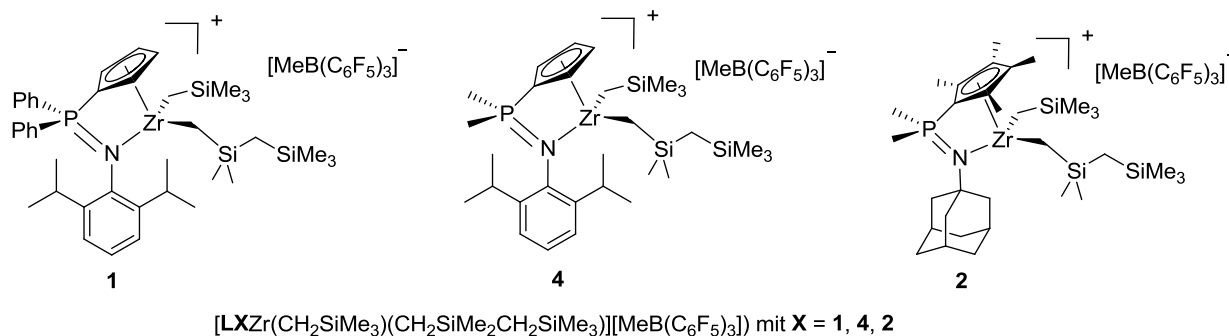


**Abbildung 19:** links: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ; rechts: Ausschnitt aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (282.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .

Da die bisherige Diskussion auf die Strukturaufklärung von  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  hinsichtlich Konnektivität und Anion-Kation-Separierung fokussiert war, wurde ein anderer Aspekt bis hierhin zurückgestellt, der das Kopplungsmuster der *iso*-Propyl-Gruppen des Dip-Restes tangiert. Durch die  $C_1$ -symmetrische Molekülstruktur sollten für die Methylgruppen der *iso*-Propyl-Einheiten im Dip-Fragment zwei Signale erhalten werden, entsprechend zweier Paare diastereotoper Methylgruppen. *De facto* werden aber drei Dubletts im Integralverhältnis 3:3:6 (8A:8B:9) erhalten ( $\delta_{\text{H}} = 1.21$  (8A), 1.22 (8B), 1.28 (9) ppm, siehe Abbildung 16). Ebenso werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Signale gefunden ( $\delta_{\text{C}} = 25.1$  (9), 26.4 (8A), 26.5 (8B) ppm, siehe Abbildung 17, rechts). Im HMBC-Spektrum (Abbildung 18) sind Kreuzsignale für 9/8B und 9/8A zu detektieren, die zeigen, dass die beiden isochronen Methylgruppen nicht an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, sondern auf verschiedenen Seiten des aromatischen Rings positioniert sein müssen. Dies bedeutet, dass die beiden Methylgruppen in den zwei *iso*-Propyleinheiten untereinander chemisch nicht äquivalent sind, was aufgrund ihrer diastereotopen Beziehung so zu erwarten war. Die zusätzliche beobachtete Signalaufspaltung in die Resonanzen 8A und 8B kann auf die gehinderte Rotation um die  $\text{N-C}_{\text{Ar}}$ -Bindung des Dip-Restes zurückgeführt werden. Ein Befund, der in zahlreichen Publikationen<sup>[208]</sup> und auch für CpPN-Komplexe der Seltenerdmetalle und des Aluminiums gefunden wurde.<sup>[117,118]</sup>

Bei den Umsetzungen von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit BCF wurden als Reaktionsprodukte ebenfalls Verbindungen des gleichen Typs gefunden (Abbildung 20). Dies geht eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Daten hervor (Tabelle 13). Für die Verbindungen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  wird abweichend von dem spektroskopischen Befund für den Komplex  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  bereits bei RT für die  $\text{Me}_3\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{SiMe}_2$ -Protonen anisochrones Verhalten beobachtet ( $\delta_{\text{H}} = -0.22/-0.16$  ppm für  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ) und  $\delta_{\text{H}} = -0.27/-0.20$  ppm für  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ). Für die diastereotopen Methylen-Protonen an den zirkoniumgebundenen Kohlenstoffatomen werden vier Signale gefunden ( $\delta_{\text{H}} = 1.05/1.55$  und  $1.01/1.50$  ppm ( $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ) sowie  $\delta_{\text{H}} = 0.44/0.65$  und

0.36/0.55 ppm ( $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ). Die Verschiebungswerte für die Methylgruppe am Boratom sind in allen drei Komplexen nahezu gleich ( $\delta_{\text{H}} = 0.47\text{--}0.48$  ppm/ $\delta_{\text{C}} = 10.3\text{--}10.5$  ppm), was zusammen mit den kleinen  $\Delta\delta(m\text{--}p\text{--}F)$ -Werten von 2.5–2.6 ppm in allen Fällen eindeutig für das Vorliegen von *outer-sphere*-Ionenpaaren spricht.



**Abbildung 20:** Reaktionsprodukte der Umsetzungen der CpPN-*Neosilyl*-Komplexe mit BCF.

**Tabelle 13:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-(121.5 MHz),  $^{11}\text{B}$ -NMR-(128.4 MHz),  $^{19}\text{F}$ -NMR-(282.4 MHz),  $^1\text{H}$ -NMR-(500.1 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (125.8 MHz) der Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^*$  mit  $\text{X} = \mathbf{1}, \mathbf{4}, \mathbf{2}$  in ppm (LM:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

X =	1	4	2
$^{31}\text{P}$ -NMR	27.4	27.4	21.4
$^{11}\text{B}$ -NMR	-17.6	-15.1	-15.1
$^{19}\text{F}$ -NMR	-133.2/-165.5/-168.0	-133.0/-165.0/-167.6	-132.9/-165.1/-167.7
$\Delta\delta(m\text{--}p\text{--}F)$	2.5	2.6	2.6
$^1\text{H}$ -NMR			
$\text{Me}_3\text{SiCHHSiMe}_2$	-0.22/-0.16	-0.27	-0.27/0.20
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	0.17/0.18	0.09/0.10	0.09/0.12
$\text{CHHSiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.05/1.55	1.04/1.50	0.44/0.65
$\text{CHHSiMe}_3$	1.01/1.50	1.28/1.50	0.36/0.55
$\text{Me}_2\text{CH}$	0.01/1.14 <sup>25</sup>	1.21/1.22/1.28	/
$\text{MeB}$	0.47	0.48	0.48
$\text{PMe}_2$		2.08	2.21
$H_{\text{Cp}}$	7.11/7.26	7.08/7.22	
$^{13}\text{C}$ -NMR			
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	3.2/3.3	3.3/3.4	3.7/3.8
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$	7.0	7.0	7.7
$\text{MeB}$	10.5	10.3	10.3
$\text{PMeMe}$		13.8	21.5/21.6
$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	78.7	80.6	69.2
$\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	79.2	81.9	69.4
<i>ipso</i> - $\text{C}_{\text{Cp}}$	87.9	86.0	76.1
$\text{C}_{\text{Cp}}$	119.5/119.8/ 120.1/121.1	117.6/117.8/ 118.8/119.1	128.5/128.6/ 129.6/129.7

<sup>25</sup> = Lage des Resonanzen bei -80°C; bei RT waren die betreffenden Signale zu stark verbreitert, um genau lokalisiert zu werden.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

Interessanterweise wurde für den Komplex  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$   $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  im NOESY-Spektrum ein Kreuzsignal für die *BMe*-Gruppe mit dem *p*-Dip-Proton gefunden, was deutliche Hinweise dafür liefert, dass kein solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt.

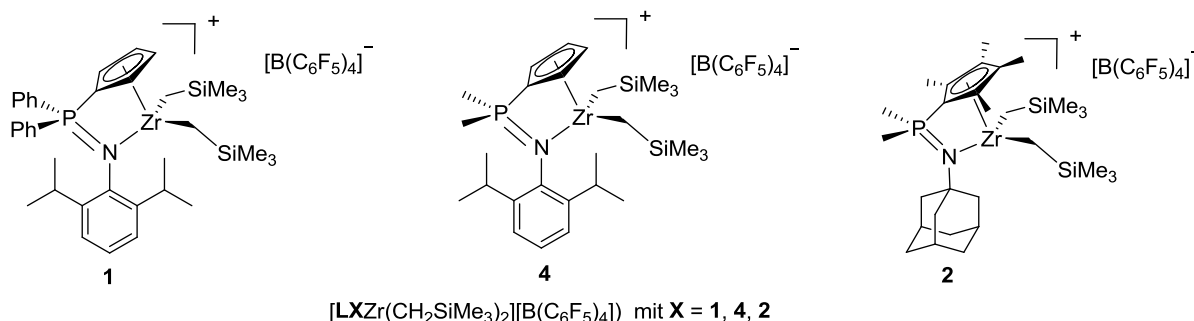
Beim Vergleich der kationischen zu den entsprechenden neutralen CpPN-Neosilyl-Komplexen fällt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf, dass die  $\text{PMe}_2$ -Protonen (Komplexe mit **L4**: 0.98 ppm  $\rightarrow$  2.08 ppm; Komplexe mit **L2**: 1.29 ppm  $\rightarrow$  2.21 ppm) und die  $\text{H}_{\text{Cp}}$ -Protonen (Komplexe mit **L4**: 6.42/6.66 ppm  $\rightarrow$  7.11/7.26 ppm; Komplexe mit **L2**: 6.41/6.67 ppm  $\rightarrow$  7.08/7.22 ppm) signifikant zu tieferem Feld verschoben sind, während im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Effekt für die zirkoniumgebundenen Methylen- (Komplexe mit **L1**: 66.6  $\rightarrow$  78.7 ppm; Komplexe mit **L4**: 61.5 ppm  $\rightarrow$  80.6 ppm; Komplexe mit **L2**: 60.9  $\rightarrow$  69.2 ppm) und die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome (Komplexe mit **L1**: 114.7/115.5 ppm  $\rightarrow$  119.5-121.1 ppm; Komplexe mit **L4**: 100.0/118.7 ppm  $\rightarrow$  117.6-119.1 ppm; Komplexe mit **L2**: 121.8/126.4  $\rightarrow$  128.5-129.7 ppm) besonders ausgeprägt ist. Die Kationisierung hat also erwartungsgemäß in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren den größten Einfluss auf die Verschiebungen der Haftatome bzw. der an den Haftatomen gebundenen Protonen sowie der Substituenten am Phosphoratom. Letzteres ist eine Folge der hohen positiven Partialladung am Phosphoratom. Bereits bei den DFT-Rechnungen von BOURISSOU und Mitarbeitern wurden in monokationischen CpPN-Komplexen am Phosphoratom höhere positive NBO-Ladungen gefunden als am Zirkoniumatom.<sup>[111]</sup> Dass die positive Partialladung am Phosphoratom insbesondere zu einem signifikanten Tieffeldshift der  $\alpha$ -gebundenen Protonen führt, zeigt den Stellenwert der hyperkonjugativen Stabilisierung.<sup>[209]</sup>

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$   $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  wurden sehr stark verbreiterte Resonanzen ohne erkennbare Feinstruktur für die  $\text{Me}_\text{A}\text{Me}_\text{B}\text{CH}$ -Protonen bei  $\delta_\text{H} = 0.29$  und 1.00 ppm gefunden. Eine Kuriosität zeigt sich für die Verschiebungsdifferenz der beiden Resonanzen der  $\text{Me}_\text{A}\text{Me}_\text{B}\text{CH}$ -Protonen, die bei RT mit  $\Delta\delta = 0.85$  ppm extrem groß ist. Ähnliche Verschiebungsdifferenzen bei gleichzeitiger starker Signalverbreiterung wurden von PETROV für den Komplex  $[\mathbf{L1Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  gefunden.<sup>[117b]</sup> In der Literatur wurde für die Verbindung  $\text{P}(\text{Dip})_3$  bei RT ebenfalls von einer sehr großen Verschiebungsdifferenz ( $\Delta\delta = 0.46$  ppm) berichtet.<sup>[208b]</sup> Dieses Phänomen wird von BOERÉ und BOND als sogenannter „Paraphan-Effekt“ bezeichnet und ist auf die anisotrope Abschirmung von Protonen zurückzuführen, die Kontakt zur Oberfläche eines aromatischen Ringstroms haben. Bereits in der Kristallstruktur der neutralen Neosilyl-Spezies  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wurden relativ starke intramolekulare „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den beiden Phenyl-Ringen und jeweils einer Methylgruppe auf verschiedenen Seiten des Dip-Restes gefunden (Kapitel 4.1.3). Im NOESY-Spektrum wird im Einklang mit solchen fixierten Wechselwirkungen nur ein Kreuzsignal für die hochfeldverschobene  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz bei 1.00 ppm mit den *o*-Phenyl-Protonen gefunden. Dies untermauert das Bild von jeweils zwei Phenylringen die sich senkrecht oberhalb je einer *iso*-Propyl-Gruppe befinden und mit jeweils einer Methylgruppe  $\text{Me}_{\text{Dip}}$  in „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Anordnung derart stark wechselwirken, dass die Rotationen um die beiden  $\text{C}_{\text{iPr}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ -Bindungen gehemmt sind. Auf der NMR-Zeitskala eingeschränkte Rotationen um  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindungen sind eher selten<sup>[210]</sup> und auf Verbindungen mit sehr hohem sterischen

Anspruch beschränkt.<sup>[211]</sup> Besonders häufig werden solche gehinderten Rotationsprozesse für *ortho*-disubstituierte Arylverbindungen gefunden, wobei in der Literatur auch einige Beispiele von Verbindungen aufgeführt sind, in denen Dip-Gruppen eine gehinderte Rotation um die  $C_{iPr}-C_{Ar}$ -Bindung aufweisen.<sup>[212]</sup> Der Komplex  $[L1Zr(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3)][MeB(C_6F_5)_3]$  besitzt mit einem monokationischen Zentrum wahrscheinlich über eine relativ kurze N-Zr-Bindung. Zusammen mit dem erhöhten sterischen Anspruch in der Peripherie des Zentralmetalls, der vor allem durch die  $CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3$ -Gruppe induziert wird und der zusätzlichen „*edge-to-face*“-Wechselwirkungen zwischen den Phenyl-Ringen und den Methylgruppe des Dip-Restes, wären formale Bedingungen für eine erhöhte Rotationsbarriere um die  $C_{iPr}-C_{Ar}$ -Bindungsachse erfüllt.

### 5.1.2 Reaktionen von CpPN-Neosilyl-Komplexen mit $[HNMe_2Ph][BAr^F]$

Als nächstes wurden die Trineosilyl-Komplexe als CpPN-Vorläufer und  $[HNMe_2Ph][BAr^F]$  als „Aktivierungsreagenz“ näher untersucht. Die Studien mit  $[HNMe_2Ph][BAr^F]$  wurden dabei exemplarisch mit den Neosilyl-Komplexen  $[L1Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ,  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]^*$  durchgeführt. Die Reagenzien wurden in  $C_6D_6$  zusammengemischt, dann die benzolische Phase mit einer Spritze abgetrennt, das zurückgebliebene Öl einmal mit  $C_6D_6$  gewaschen und schließlich in  $CD_2Cl_2$  NMR-spektroskopisch charakterisiert. Alle drei Reaktionen führten hochselektiv zur Abspaltung einer Neosilyl-Gruppe unter Bildung von kationischen Spezies (Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Reaktionsprodukte der Umsetzungen der CpPN-Neosilyl-Komplexe mit  $[HNMe_2Ph][BAr^F]$ .

Charakteristische chemische Verschiebungen finden sich in Tabelle 14. Bei allen drei Verbindungen wird auf der NMR-Zeitskala  $C_S$ -Symmetrie gefunden. So werden für die Cp-Protonen und -Kohlenstoffatome (ohne *ipso*) jeweils 2 Signale und für die zirkoniumgebundenen Methylengruppen ebenfalls 2 Signale detektiert. Die chemischen Verschiebungen sind nahezu allesamt in dem gleichen Bereich wie sie für die jeweiligen Komplexe nach Umsetzung mit BCF beschrieben wurden. Für den Komplex  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$  werden erneut zwei Signale für die  $Me_A Me_B CH$ -Protonen gefunden, was in diesem Fall aufgrund der vorhandenen Spiegelebene im Molekül auf die gehemmte Rotation um die N- $C_{Ar}$ -Bindung zurückgeführt wird. In  $[L1Zr(CH_2SiMe_3)_2][B(C_6F_5)_4]$  sind die Resonanzen für die  $Me_A Me_B CH$ -Protonen extrem

\*  $L1 = C_5H_4PPh_2NDip$ ,  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L4 = C_5H_4PMe_2NDip$ .



verbreitert und etwa zwischen 0.0-0.4 und 0.7-1.3 ppm zu finden. Eindeutig zuordbare Signale werden erst bei  $-63^{\circ}\text{C}$  bei  $\delta_{\text{H}} = 0.09$  und 1.10 ppm erhalten. Die großen Verschiebungsdifferenzen ("Paraphan-Effekt") indizieren erneut eine eingeschränkte Rotation um die beiden  $\text{C}_{\text{IPr}}\text{-C}_{\text{Dip}}$ -Achsen und somit zwei rigide  $\text{CH}_2\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Zentroiden der beiden Phenylringe und jeweils einer  $\text{Me}_{\text{Dip}}$ -Gruppe auf je einer Seite des Dip-Restes.

**Tabelle 14:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-(121.5 MHz),  $^{11}\text{B}$ -NMR-(128.4 MHz),  $^{19}\text{F}$ -NMR-(282.4 MHz),  $^1\text{H}$ -NMR-(500.1 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (125.8 MHz) der Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit  $\text{X} = \mathbf{1}, \mathbf{4}, \mathbf{2}$  in ppm (LM:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

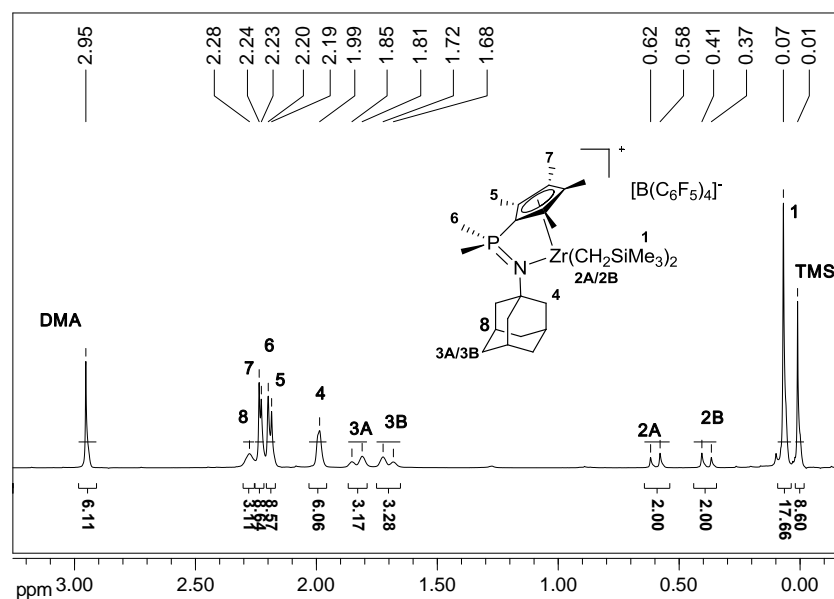
X =	1	4	2
$^{31}\text{P}$ -NMR	15.9	27.4	21.3
$^{11}\text{B}$ -NMR	-16.6	-16.9	-17.0
$^{19}\text{F}$ -NMR	-132.9/-163.5/-167.3	-135.5/-166.0/-169.9	-133.1/-163.7/-167.6
$^1\text{H}$ -NMR			
$\text{CHHSiMe}_3$	1.03/1.57	0.98/1.36	0.39/0.59
$\text{PMe}_2$	/	2.00	2.21
$\text{Me}_2\text{CH}$	0.09/1.10 <sup>26</sup>	1.31/1.36	/
$\text{H}_{\text{Cp}}$	7.16/7.45	7.06/7.25	/
$^{13}\text{C}$ -NMR			
$\text{PMe}_2$		13.6	21.7
$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	78.2	80.2	68.1
<i>ipso</i> - $\text{C}_{\text{Cp}}$	87.2	/	76.1
$\text{C}_{\text{Cp}}$	119.6/120.0	117.7/118.9	129.6/130.5

<sup>26</sup> Lage des Resonanzen bei  $-63^{\circ}\text{C}$ ; bei RT waren die betreffenden Signale zu stark verbreitert, um genau lokalisiert zu werden.

Die Verschiebung der Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist mit 15.9 ppm für  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  relativ weit hochfeldverschoben, wenn sie mit der Verschiebung der anderen kationischen Spezies mit den Liganden **L1** und **L4** verglichen wird ( $\delta_{\text{P}} = 27.4$  ppm). Es konnte nicht ausgemacht werden, woraus dieser Befund hervorgeht. Die NMR-Spektren des Komplexes  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ließen sich trotz der hochselektiven Darstellung (siehe Heterokern-NMR-Spektren) aufgrund der ausgeprägten Dynamik, die in starken Bandenverbreiterungen im Aliphaten-Bereich resultierte, nicht gut auswerten.

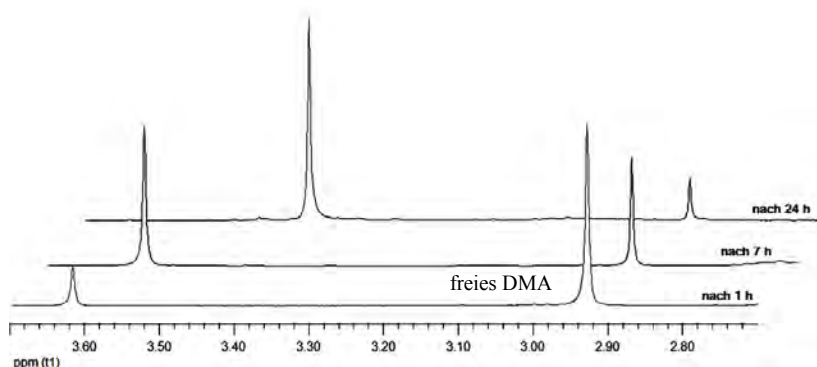
Eine DMA-Koordination konnte unter den Bedingungen, dass das Rohprodukt mit Benzol gewaschen wurde, bei keinem der drei Verbindungen beobachtet werden. Für die Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurden in einem weiteren Versuch die Reagenzien direkt in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  vermischt (ohne vorhergehende Aufreinigung) und nach 1 h NMR-spektroskopisch analysiert, um zu überprüfen, ob bei höheren DMA-Konzentrationen eine Koordination von DMA in Betracht gezogen werden muss. In Abbildung 22 ist das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  abgebildet. Es lässt sich sehr gut die Bildung von stöchiometrischen Mengen an 1 eq freiem Dimethylanilin<sup>[213]</sup> (DMA,  $\delta_{\text{H}} = 2.95$  ppm [Resonanz für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe]) und 1 eq Tetramethylsilan (TMS,  $\delta_{\text{H}} = 0.01$  ppm) erkennen, womit eine Koordination von DMA in diesem Fall ausgeschlossen werden kann.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .



**Abbildung 22:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  bei direkter Reaktionsführung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^*$  wurde hingegen neben dem Signal für die Methylgruppen des freien Dimethylanilins zusätzlich ein Signal bei 3.66 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Dies steht im Integralverhältnis 20:80% zu dem Signal der Methylgruppen des freien Dimethylanilins bei einer chemischen Verschiebung von 2.97 ppm. Die Reaktionsmischung wurde erneut nach 7 h und nach 24 h  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei sich eine kontinuierliche Zunahme des Integrals für die Resonanz bei 3.66 ppm zeigte, die einherging mit einer linearen Abnahme des Integrals für die Methylgruppen des freien Dimethylanilins (Abbildung 23; nach 7 h: Integralverhältnis 40:60; nach 24 h: Integralverhältnis: 85:15).



**Abbildung 23:** Zeitlicher Verlauf der Koordination von DMA an  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

Im HMQC-Spektrum wurde für das Signal bei 3.66 ppm ein Kreuzsignal bei 52.7 ppm gefunden. Somit ist auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz für das  $\text{NMe}_2$ -Kohlenstoffatom gegenüber freiem DMA ( $\delta_{\text{C}} = 40.7$  ppm) deutlich tieffeldverschoben.<sup>[213]</sup> Die Beobachtung der kontinuierlichen Abnahme an freiem DMA, einhergehend mit der Zunahme der Signalintensität der Resonanz bei 3.66 ppm sind starke Indizien für eine langsame DMA-

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPH}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

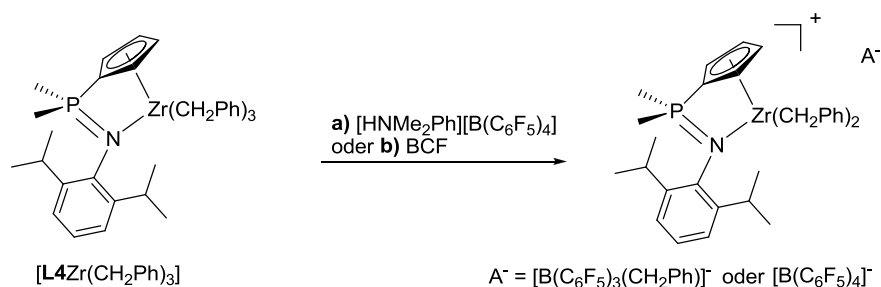
Koordination an  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  auf der NMR-Zeitskala. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (nach 1 h, 7 h und 24 h) konnten allerdings keine weiteren schlüssigen Informationen gewonnen werden, da sowohl der Aliphaten- als auch der Aromatenbereich von breiten Signalen unterlagert war. In der Literatur wurde für kationische Metallocen-Derivate schon häufiger über eine Koordination von DMA berichtet. Indes die kristallographische Charakterisierung eines DMA-Adduktes gelang erst kürzlich.<sup>[214]</sup> Die gefundenen Verschiebungswerte, die für koordiniertes DMA angegeben wurden, schwanken in einem breiten Bereich zwischen 1.34-3.64 ppm.<sup>[215]</sup> Der Austausch von freiem DMA mit gebundenem DMA ist in einigen Fällen langsam,<sup>[216]</sup> in anderen Fällen schnell<sup>[217]</sup> auf der NMR-Zeitskala. Für die diastereotopen Methylgruppen des koordinierten DMA wurde in manchen Fällen nur ein Signal,<sup>[218]</sup> weitaus häufiger aber zwei Signale detektiert.<sup>[219]</sup> Für eine detaillierte Analyse des DMA-Koordinationsproduktes von  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^*$  wären 2D-NMR-Tieftemperaturmessungen nötig.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen in den Komplexen  $[\mathbf{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit  $\mathbf{X} = \mathbf{1}$ ,  $\mathbf{2}$  und  $\mathbf{4}$  sind denen in  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ <sup>[220]</sup> sehr ähnlich, was als deutlicher Hinweis auf ein *outer-sphere*-Ionenpaar aufgefasst werden kann.<sup>[221]</sup> Die  $C_s$ -Symmetrie der Verbindungen  $[\mathbf{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  mit  $\mathbf{X} = \mathbf{1}$ ,  $\mathbf{2}$  und  $\mathbf{4}$  auf der NMR-Zeitskala kann ebenso als ein Indiz für ein getrennt vorliegendes Ionenpaar aufgefasst werden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die „virtuelle“  $C_s$ -Symmetrie auch bei einer Ionenpaarung möglich ist, wenn Äquilibrierungsprozesse<sup>[222]</sup> unter Beteiligung des Gegenions zu einer schnellen Racemisierung auf der NMR-Zeitskala führen. Um qualitativ hochwertigere Aussagen zu erhalten, wären aufwändigere NMR-Messungen unter Verwendung von PGSE-NMR-Diffusionsmethoden<sup>[223]</sup> oder  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HOESY-Experimenten nötig.<sup>[224]</sup> Neben der Ionenpaarung sind für *Neosilyl*-Derivate auch  $\eta^2$ -Alkylbindungen über  $\beta$ -(Si-C)- und insbesondere  $\gamma$ -H-agostische Wechselwirkungen eine weitere Option zur Kationstabilisierung.<sup>[225]</sup> Indizieren lassen sich solche Wechselwirkungen durch VT- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente<sup>[226]</sup> oder durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Studien.<sup>[227]</sup> Exemplarisch wurden für den Komplex  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  VT- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen bis  $-80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dabei wurden allerdings weder Signalaufspaltungen noch außerordentliche Resonanzverbreiterungen für die Signale der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe gefunden, womit solche  $\eta^2$ -Alkylbindungen in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden können.

### 5.1.3 Aktivierung von CpPN-Benzyl-Komplexen

Neben CpPN-*Neosilyl*-Komplexen gelang in dieser Arbeit auch der synthetische Zugang zu CpPN-Benzyl-Spezies, die ebenfalls sehr aussichtsreiche Präkursoren für Aktivierungsreaktionen mit Perfluorarylverbindungen darstellen. Für die Umsetzungen wurde der Komplex  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  verwendet, da sich bei der Umsetzung der CpPN-*Neosilyl*-Komplexe mit Perfluorarylen gezeigt hatte, dass für die Derivate mit dem Liganden  $\mathbf{L1}$  fluktuierende Prozesse und der „Paraphan-Effekt“ zu starken Signalverbreiterungen führen und die Auswertung der NMR-Spektren sehr erschweren. Es wurden sowohl Umsetzungen mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  als auch BCF durchgeführt (Schema 12).

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPH}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .



**Schema 12:** Darstellung von kationischen CpPN-Benzyl-Komplexen.

Beide Reaktionen verliefen hochselektiv. Relevante chemische Verschiebungen sind in der Tabelle 15 aufgelistet.

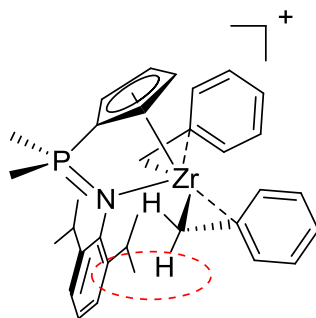
**Tabelle 15:**  $^1\text{H}$ -NMR-(500.1 MHz),  $^{13}\text{C}$ -NMR-(125.8 MHz),  $^{19}\text{F}$ -NMR-(282.4 MHz),  $^{31}\text{P}$ -NMR-(121.5 MHz) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen (128.4 MHz) der Komplexe  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in ppm (LM:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ); zum Vergleich sind in Spalte 4 charakteristische Werte aufgeführt, die eine Haptizitätserhöhung im Rahmen einer  $\eta^2$ -Koordination indizieren sowie in Spalte 5 die entsprechenden Verschiebungswerte der neutralen Tribenzyl-Spezies  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ .\*

	$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$\eta^2$ - ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ )	$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$
$^{31}\text{P}$ -NMR	28.1	25.9		17.6
$^{11}\text{B}$ -NMR	-13.0	/		
$^{19}\text{F}$ -NMR	-131.0/-164.6/-167.4	-135.2/-165.8/-169.9		
$^1\text{H}$ -NMR				
$\text{CHHPh}$	0.78/2.23	0.84/2.29		2.28
$^2J_{\text{HH}}(\text{CH}_2)$	10.8 Hz/10.7 Hz	10.8 Hz/10.8 Hz	< 8 Hz	
$\text{PMe}_2$	2.04	2.03		2.28
$\text{Me}_2\text{CH}$	1.22/1.32	1.28/1.37		
$\text{H}_{\text{Cp}}$	6.44/6.67	6.48/6.67		
$o\text{-Ph}$	6.64	6.61	< 6.5 ppm	6.74-6.82
$^{13}\text{C}$ -NMR				
$\text{PMe}_2$	14.2	13.6		
$\text{CH}_2\text{Ph}$	72.2	72.3	< 60 ppm	74.7
$ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$	89.9	/		
$\text{C}_{\text{Cp}}$	116.8/121.3	116.8/121.3		
$ipso\text{-Ph}$	145.3	145.4	~ 140 ppm	152.8

Zunächst fällt auf, dass sich die Verbindungen  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  untereinander nur in den Verschiebungen in den Heterokern-NMR-Spektren marginal unterscheiden, wobei die Differenz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu gering ist, um hier von einem signifikanten Unterschied auszugehen, während die unterschiedlichen Werte im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum auf das veränderte Gegenion zurückzuführen sind. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird für die Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  die Bildung eines Borats angezeigt ( $\delta_{\text{B}} = -13.0$  ppm). Wie bereits im Kapitel 4.2.1 erwähnt wurde, hat der Benzyl-Substituent die besondere Fähigkeit den Koordinationsmodus in Abhängigkeit vom Elektronenmangel des Zentralmetalls unter Beteiligung von  $\pi$ -Elektronen

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ .

und einer Erhöhung der Haptizität anzupassen. Als extremes Beispiel sei die Verbindung  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Zr}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\eta^7\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^+$  genannt, wo diese Anpassungsfähigkeit seinen Höhepunkt in einer  $\eta^7$ -Koordination des koordinierten Toluol-Moleküls erfährt.<sup>[228]</sup> Die spektroskopischen Kriterien, die eine Erhöhung der Haptizität im Rahmen einer  $\eta^2$ -Koordination indizieren, sind in Tabelle 15 nochmals aufgeführt. Zusätzlich sind zum Vergleich auch die Verschiebungswerte des neutralen CpPN-Benzyl-Komplexes  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  dargestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht sind die empirisch als Zuordnungshilfe festgelegten Kriterien für eine  $\eta^2$ -Koordination des Benzylsubstituenten in keinem Punkt erfüllt. Dennoch kann nicht übersehen werden, dass im Vergleich zum neutralen Komplex  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ , die spektroskopischen Daten einen starken Trend in Richtung Haptizitätserhöhung zeigen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird für die Komplexe  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , aufgrund der Kationisierung, erwartungsgemäß, ein deutlicher Tieffeldshift beobachtet. Auf dieser Basis wäre eine ähnliche Tendenz auch für die chemische Verschiebung der Haftatome bzw. der daran gebundenen Protonen und für die Methylgruppen am Phosphoratom im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erwarten (vgl. neutrale vs. kationische CpPN-Neosilyl-Komplexe in Kapitel 3.5.1). Bei den Benzyl-Spezies wird jedoch sogar der inverse Trend beobachtet. Alle relevanten Signale, sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind etwas hochfeldverschoben, was als ein indirekter Hinweis auf eine Haptizitätserhöhung gewertet werden kann. Ein starkes Argument für eine Haptizitätserhöhung basiert indes auf der großen Verschiebungsdifferenz zwischen den beiden diastereotopen Methylen-Protonen ( $\Delta\delta = 1.45$  ppm in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $\Delta\delta = 1.45$  ppm in  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ). Ein ähnlicher Effekt wurde von BOCHMANN und Mitarbeitern bei der Untersuchung von Komplexen des Typs  $[\text{rac}-(\text{Me}_2\text{Si}(1\text{-Ind})_2)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$  beobachtet.<sup>[225b]</sup> Durch eine starke  $\gamma$ -H-agostische Wechselwirkung ist in diesem kationischen Komplex die Rotation um die Zr-C-Bindung gehemmt. Infolgedessen wird eines der beiden Methylen-Protonen vom Ringstrom der Indenyl-Einheit stark abgeschirmt, was letztlich zu Verschiebungsdifferenzen der diastereotopen Protonen von  $\Delta\delta = 2.81$  ppm führt. Ein ähnlicher Effekt wurde auch für analog aufgebaute Benzyl-Derivate beschrieben.<sup>[229]</sup> Bezogen auf  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wird auf dieser Grundlage ebenfalls eine eingeschränkte Rotation um die Zr-C-Bindung postuliert. Naheliegender wäre die in Abbildung 24 dargestellte Molekülstruktur, bei der durch eine  $\eta^2$ -Koordination der Benzyl-Substituenten die Rotation der Methylengruppe behindert ist, wodurch jeweils eines der diastereotopen Protonen in Richtung des Dip-Restes zeigt und von dessen Ringstrom abgeschirmt wird.



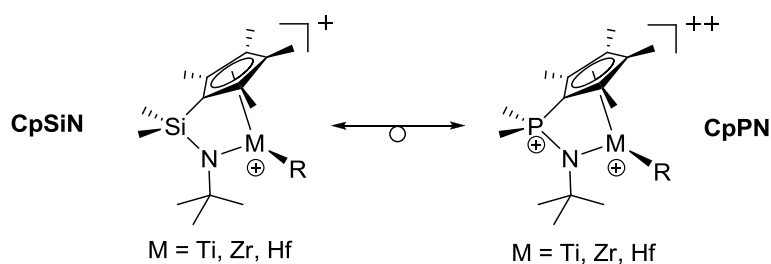
**Abbildung 24:** Einfluss der  $\eta^2$ -Koordination auf die Verschiebungsdifferenz der diastereotopen Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des „ $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$ -Kations“.

Alternativ zu einer Haptizitätserhöhung wird bei der Aktivierung von Benzyl-Derivaten mit BCF häufig eine Anionenkoordination über das aromatische Ringssystem der abstrahierten Benzylgruppe beobachtet. Charakteristisch dafür sind  $\Delta\delta(\text{m,p-F})$ -Verschiebungsdifferenzen  $> 3$  ppm und  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen für die aromatischen Protonen der koordinierten Benzyleinheit  $< 6.5$  ppm.<sup>[23b,74,230]</sup> Für den Komplex  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  wurde eine  $\Delta\delta(\text{m,p-F})$ -Verschiebungsdifferenz von 2.8 ppm und für die aromatischen Protonen der abstrahierten Benzyleinheit Verschiebungswerte zwischen 6.74–6.87 ppm gefunden, womit eindeutig belegt wird, dass keine Stabilisierung durch Benzyl-Koordination des Gegenions erfolgt.

Dass für die  $\text{Me}_2\text{CH}$ -Protonen in den Komplexen  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^*$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  jeweils zwei Signale gefunden werden, legt nahe, dass auch für die kationischen Benzyl-Spezies die Rotation um die  $\text{N-C}_{\text{Dip}}$ -Bindung eingeschränkt ist.

### 5.1.4 Versuch der Darstellung einer dikationischen Spezies

Wie im Abschnitt Polymerisationskatalyse (Kapitel 3.1.7) dargestellt wurde, ist die geringe Aktivität monokationischer CpPN-Komplexe der 4. Gruppe in der Polymerisationskatalyse vermutlich auf ihre zu geringe LEWIS-Acidität zurückzuführen. Dabei spielen zum Einen der zusätzliche Substituent am Metallzentrum und zum Anderen die ungünstige Verteilung der positiven Ladung zwischen dem Phosphor- und dem Metallatom eine wichtige Rolle. Eine mögliche Lösung könnte die Dikationisierung einer neutralen CpPN-Alkyl-Spezies darstellen. Dikationische CpPN-Komplexe stehen in isolobaler Beziehung zu den monokationischen CpSiN-Komplexen, die als katalytisch aktive Spezies in der Polymerisationskatalyse für die herausragenden Aktivitäten dieser Komplexklasse verantwortlich gemacht werden. Aufgrund der strukturell und elektronisch ähnlichen Konstellation wäre ein vergleichbares Reaktivitätsmuster in katalytischen Anwendungen naheliegend.<sup>[231]</sup>



**Schema 13:** Isoelektronische und isolobale Beziehung zwischen monokationischen CpSiN- und dikationischen CpPN-Komplexen.

Die Darstellung dikationischer Spezies und deren Einsatz in der Polymerisationskatalyse ist im Vergleich zu monokationischen Derivaten deutlich weniger gut untersucht. BCF eignet sich zur Generierung dikationischer Spezies nur bedingt. Es wurde darüber berichtet, dass so generierte Dikationen auf Metallocen-Basis bei moderaten Temperaturen zerfallen<sup>[232]</sup> oder nur in geringen Mengen in Gleichgewichtsreaktionen gebildet werden.<sup>[233]</sup> Mittels BCF dargestellte dikationische Bisphosphoraniminato-Spezies ( $[(t\text{Bu}_3\text{P}=\text{N})_2\text{Ti}\{\mu\text{-MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2]$ )

\*  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

zeigen in der Polymerisationskatalyse nur eine geringe Aktivität. Erfolgreicher zum Einsatz kamen stärkere Alkylabstraktoren wie z. B. Perfluoroaluminat. Der klassische CGC  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)TiMe_2]$  zeigt nach Reaktion mit 2 eq  $Al(C_6F_5)_3$  zum dikationischem Komplex **21** (Abbildung 25) eine signifikant erhöhte Aktivitätsrate in der Copolymerisation von Ethen mit 1-Octen im Vergleich zum monokationischen Komplex.<sup>[234]</sup>

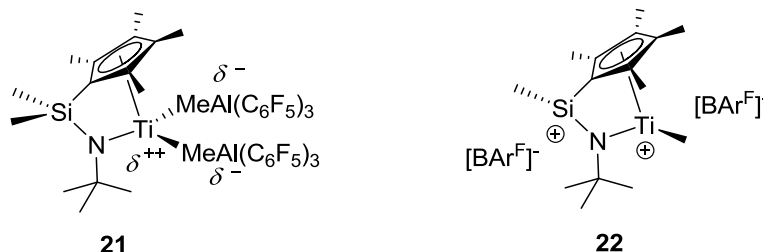
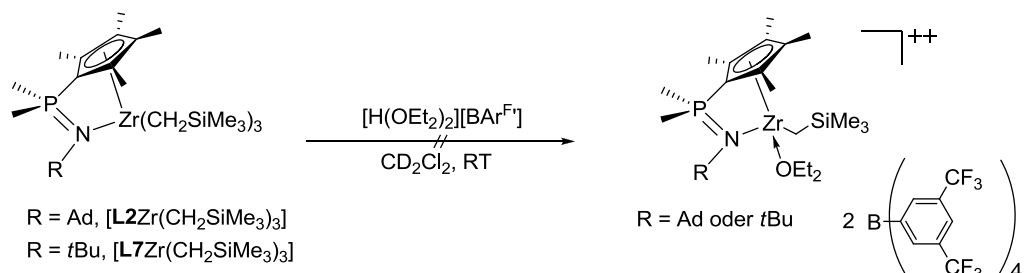


Abbildung 25: Bisher beschriebene dikationische CGCs.

Ein approbates Reagenz zur Generierung donorstabilisierter Metallocenium-Ionen ist die sogenannte „BROOKHART-Acid“  $[H(OEt_2)_2][BAR^F]$ .<sup>[235]</sup> Einen alternativen Weg zu dikationischen Spezies zeigen CHEN und ZHANG<sup>[236]</sup> in einer aktuellen Publikation auf. Als Vorläuferverbindung verwendeten sie die Verbindung  $[(C_5Me_4SiMeHNtBu)TiMe_2]$ , die bei Umsetzung mit  $[Ph_3C][BAR^F]$  bereitwillig als Alkyl- und Hydrid-Donor fungiert, wobei das Dikation **22** gebildet wird. Die dikationische Spezies **22** zeigt in der Propylen-Polymerisation eine doppelt so hohe Aktivität wie der entsprechende monokationisierte CGC.

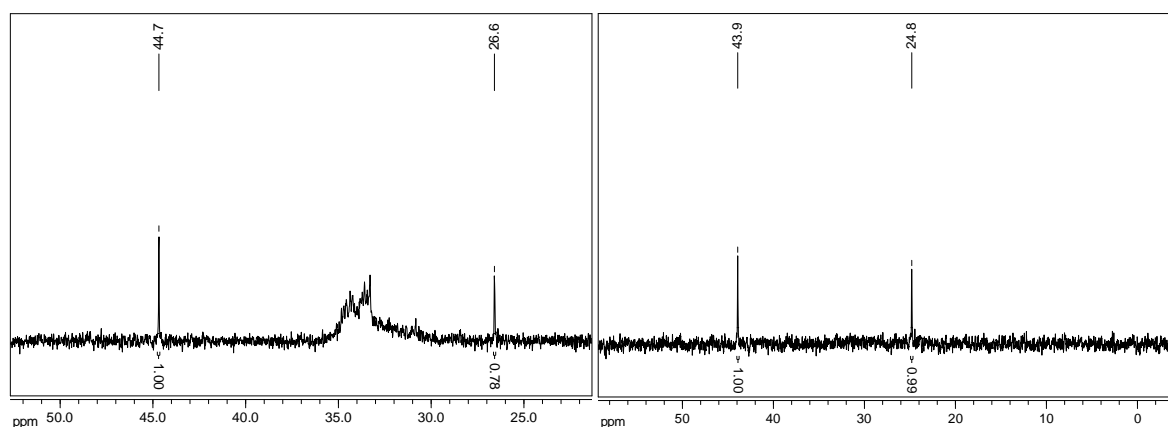
Wie bei der Darstellung monokationischer Spezies ist die Wahl der Präkatalysator/Cokatalysator-Kombination die entscheidende Stellschraube zur Generierung stabiler und gleichzeitig ausreichend aktiver dikationischer Systeme. Momentan steht zwar ein reichhaltiges Portfolio von CpPN-Alkyl-Komplexen der 4. Gruppe zur Verfügung, allerdings mangelt es noch an idealen Kandidaten für eine potentielle Dikationisierung (wie z. B.  $[(CpPN)TiMe_3]$ ).<sup>[237]</sup> Auf Basis der vorhandenen CpPN-Komplexe wurden für erste Testreaktionen die Komplexe  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]^+$  und  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  verwendet, da diese über eine sterisch anspruchsvolle und zugleich elektronenschiebende Cp-Einheit verfügen und somit in der Lage sein sollten eine ungesättigte Elektronenmangelverbindung besser zu stabilisieren. Als Aktivierungsreagenz wurden 2 eq  $[H(OEt_2)_2][BAR^F]$  verwendet (Schema 14), da sich in einem ersten Testlauf zeigte, dass die Acidität von  $[HNMe_2Ph][BAR^F]$ , selbst im Überschuss, nur zur Bildung von monokationischen CpPN-Komplexen eignet.



Schema 14: Umsetzungen von  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  und  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  mit  $[H(OEt_2)_2][BAR^F]$ .

\*  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

$[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  besitzt den Vorteil einer sehr hohen Acidität, gepaart mit einem sehr wenig nukleophilen Gegenion und sollte damit gut als Aktivator zur Bildung dikationischer Spezies geeignet sein. Bei der Umsetzung von  $[\text{L}7\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2 eq  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  wurden bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsproduktes zwei scharfe Signale (bei 44.7 und 26.6 ppm) im Verhältnis von 56:44 und ein sehr großes, breites Signal zwischen 31-35 ppm beobachtet (Abbildung 26, links). Da vermutet wurde, dass das breite Signal auf dynamische Prozesse zurückzuführen ist, wurde eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Tieftemperaturmessung bei  $-73^\circ\text{C}$  durchgeführt. Wie aus Abbildung 26 (rechts) hervorgeht, konnte dabei das mittlere, breite Signal nicht mehr detektiert werden und die beiden äußeren Signale lagen jetzt im Verhältnis 1:1 vor. Das bei  $-73^\circ\text{C}$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ließ sich allerdings weder bei RT noch bei  $-73^\circ\text{C}$  auswerten, da die Untergrundlinie starkes Rauschen zeigte und keine klar erkennbaren Resonanzen des CpPN-Liganden ausgemacht werden konnten. Deutlich identifizierbare Resonanzen wurden nur für Diethylether und das  $[\text{BAR}^{\text{F}}]^-$ -Anion detektiert.



**Abbildung 26:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (125.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Reaktionsmischung bei der Umsetzung von  $[\text{L}7\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2 eq  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$ ; **links:** bei RT; **rechts:** bei  $-73^\circ\text{C}$ .

Zusätzlich wurden zwei Signale bei 4.57 und 1.54 ppm gefunden, die auf koordiniertes  $\text{Et}_2\text{O}$ <sup>[238]</sup> zurückgeführt werden und im Integralverhältnis von 1:3 zu freiem  $\text{Et}_2\text{O}$ <sup>[239]</sup> stehen. Nicht umgesetztes  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  konnte nicht detektiert werden,<sup>[240]</sup> was bedeutet, dass 2 eq Protonen bei der Reaktion umgesetzt wurden. Da die CpPN-Systeme mit einer *tert*-Butyl-Einheit am Stickstoffatom in manchen Fällen zur *iso*-Buteneliminierung neigen, wurde die Reaktion unter ansonsten gleichen Bedingungen mit  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  wiederholt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte allerdings erneut zwei Hauptsignale bei 25.9 und 44.0 ppm (Verhältnis 41:59) sowie zusätzlich eine breite, intensitätsstarke Bande zwischen 31-35 ppm. Bei  $-73^\circ\text{C}$  war die mittlere Bande nicht mehr zu detektieren und die beiden äußeren Signale bei 24.0 und 43.4 ppm standen jetzt in einem Integralverhältnis von 44:56. Im Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde ebenfalls ein Verhältnis koordiniertes  $\text{Et}_2\text{O}$  zu freies  $\text{Et}_2\text{O}$  von 1:3 erhalten (gleiche chemische Verschiebungen) und im aliphatischen Bereich waren nur breite und nicht zuordbare Signale zu detektieren. Ein Aufreinigungsversuch durch Waschen mit Benzol führte zu keinem

\*  $\text{L}2 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L}7 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .



veränderten Integralverhältnis im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, was zeigt, dass die zu den Signalen zugehörigen Verbindungen beide schwerlöslich in aromatischen Lösungsmitteln sind. Die Reaktion mit  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wurde unter Einsatz von 5 eq  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  wiederholt, wobei allerdings die gleichen Hauptsignale, mit gleichen Intensitätsverhältnissen erhalten wurden. Es konnte keine Spezies charakterisiert werden. Die Tatsache, dass das hochreaktive Edukt  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  vollständig umgesetzt wurde, zeigt, dass es im Gegensatz zu  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  in der Lage ist CpPN-Trialkyle zweifach zu protonieren. Dass dabei zwei unterschiedliche Hauptsignale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefunden werden, könnte darauf hindeuten, dass die erste Protonierung selektiv verläuft, es bei der zweiten jedoch zu einer Konkurrenzreaktion zwischen der Protonierung einer zirkoniumgebundenen Alkylgruppe und der Protonierung des CpPN-Liganden an der Stickstoffposition kommt (siehe auch Kapitel 5.1 – Umsetzungen der CpPN-Triamide mit HCl). Die dabei gebildeten Dikationen könnten temperaturabhängigen Monomer-Dimer- und Dissoziations-Koordinations-Gleichgewichten unter Beteiligung von  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  unterliegen, wodurch sich der bei RT erhaltene breite Resonanzbereich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erklären ließe. DFT-Rechnungen von SASSMANNSHAUSEN *et al.* zeigen, dass bereits bei monokationischen Zirkonoceniumionen in Dichlormethan mit einer schnellen Koordination des Lösungsmittels zu rechnen ist.<sup>[169b]</sup> Während  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  zu wenig acide ist, um eine dikationische Spezies zu generieren, scheint  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  zu reaktiv um eine selektive zweite Protonierung einer zirkoniumgebundenen Alkylgruppe zu bewirken.

## 5.2 Thermische Stabilität der CpPN-Alkyle

Alle CpPN-Alkyl-Komplexe besaßen eine unzureichende Stabilität, um über massenspektrometrische Methoden (EI-MS oder FD-MS) als Molekülon identifiziert zu werden. Bei den Resultaten der durchgeführten Elementaranalysen fällt auf, dass die Kohlenstoffgehalte meist um ca. 3-4% zu niedrig sind. Da diese Abweichungen auch bei der Analyse von Einkristallproben auftraten, wird vermutet dass die bei der Elementaranalyse verwendeten Verbrennungstemperaturen zur anteiligen Bildung von schwer flüchtigen Zirkoniumcarbiden geführt haben, wodurch der detektierbare Kohlenstoffanteil reduziert worden ist.

Thermische Stabilitäten der verschiedenen Verbindungen wurden üblicherweise in Teflon-NMR-Rohren *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eruiert. Für die Beschreibung individueller Stabilitäten der verschiedenen Verbindungen sei auf den jeweiligen Abschnitt des Experimentellen Teils verwiesen, wo die Synthese der entsprechenden Verbindung beschrieben ist. Hier sollen einige allgemeine Tendenzen aufgezeigt werden, die zum Verständnis der Struktur-Stabilitätsbeziehung in CpPN-Komplexen beitragen sollen.

### Komplexe mit den Liganden L1 und L4\*

Bei Raumtemperatur sind die Tribenzyle und Trineosilyle der Liganden **L1** und **L4** beide in toluolischer und pyridinischer Lösung sehr stabil. Langsame Zerfallsprozesse im  $^{31}\text{P}$ -NMR-

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NBu}$ .

Spektrum zeigen sich bei RT erst nach über einer Woche Lagerung. Unter thermischer Belastung sind die *Trineosilyl*e hingegen deutlich stabiler als die *Tribenzyl*e. Der Komplex  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  zeigt nach 3-tägigem Erhitzen bei 95°C in  $d^8$ -Toluol nur einen 10%igen Zerfall, wobei neben dem Ligand (3%) ein neues Signal bei -14.1 ppm (7%) detektiert wird. Die *Tribenzyl*-Spezies  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  hingegen ist nach dreitägigem Erhitzen bei 95°C zu 86% zerfallen, wobei 5 neue Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert werden und somit ein unselektiver Zerfallsprozess stattfindet. Noch instabiler ist die *Dineosilylmonochlorido*-Spezies  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ , die nach 3 d bei 95°C vollständig und vollkommen unselektiv ( $> 7$  neue Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum) zerfallen ist. Für die Komplexe mit unsubstituierter Cp-Einheit und Dip-Substituenten am Stickstoffatom (**L1** und **L4**) sind die Deprotonierung der Methylgruppen in den *iso*-Propylseitenketten<sup>[241]</sup> sowie Alkyliden-Bildung die naheliegenden Zerfallsprozesse. Für die Alkyliden-Bildung wird bei Komplexen der 4. und 5. Gruppe im Allgemeinen beobachtet, dass die Tendenz zur  $\alpha$ -Eliminierung mit höher werdendem sterischen Anspruch der Alkylgruppen steigt (*Neopentyl*  $>$  *Neosilyl*  $>$  *Benzyl*). Für CpPN-Komplexe sind die Tendenzen allerdings deutlich schwieriger vorherzusagen, da Koordinations-Dissoziations-Gleichgewichte des Phosphazens-Donors zusätzlich berücksichtigt werden müssen (siehe Kapitel 6).<sup>[174]</sup>

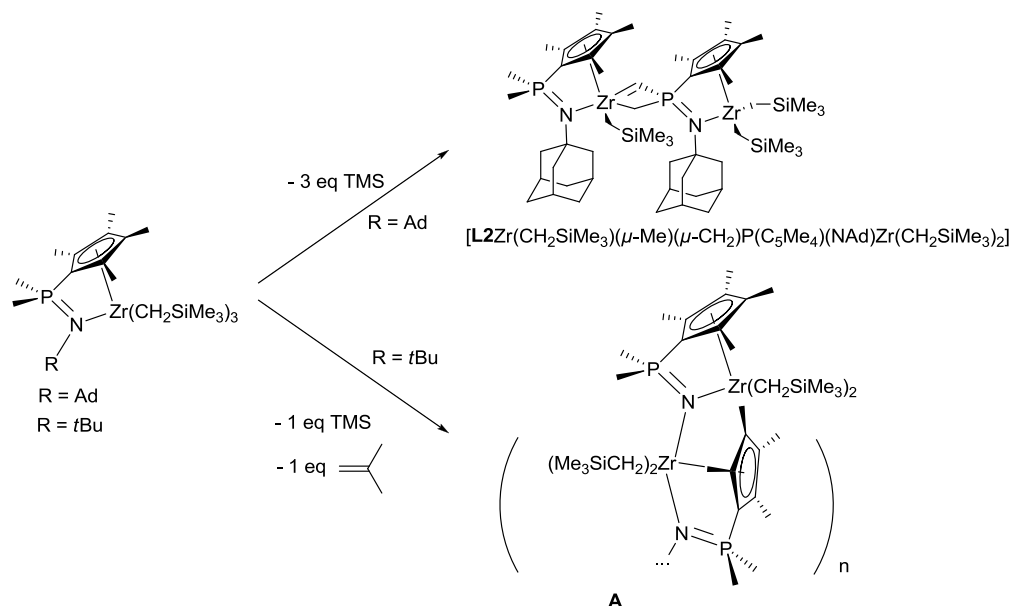
Die kationischen Spezies des Typs  $[\mathbf{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit **X** = **1** und **4** zeigen bei RT etwa die gleiche Stabilität wie die neutralen *Tribenzyl*- und *Trineosilyl*-Derivate. Ein anderes Bild ergibt sich für den kationischen Komplex  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BAR}^F]$ , der thermisch deutlich instabiler ist und bei RT in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung nach 1 d bereits zu 23% zerfallen ist. Nach 5-stündigem Erhitzen in  $d^5$ -Brombenzol bei 80°C ist der Komplex zu etwa 30% zerfallen, wobei mehrere neue Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefunden werden (24 h, 100°C, kompletter Zerfall,  $> 7$  Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Die Komplexe mit den Liganden **L1** und **L4** scheinen weder in den neutralen noch in den kationischen Komplexen einen präferierten Zerfallsweg zu besitzen.

### Komplexe mit den Liganden **L2** und **L7**

Die Komplexe mit den Liganden **L2** und **L7**<sup>\*</sup> sind thermisch deutlich empfindlicher. Bereits bei RT zeigt der Komplex  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  nach 2 d Lagerung in benzolischer Lösung einen 10%igen Zerfall. Beim Erhitzen auf 95°C in  $d^8$ -Toluol wurde nach drei Tagen ein vollständiger Zerfall beobachtet. Als Zerfallsprodukt wurde mit über 70% Integralanteil eine Verbindung gebildet, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 8.08 ppm aufweist. Dieses Zerfallsprodukt konnte bei der versuchten Darstellung von Alkylidenverbindungen selektiv generiert und vollständig charakterisiert werden (siehe Kapitel 9.3). Es handelt sich um das Produkt einer intermolekularen Deprotonierung in  $\alpha$ -Position zum Phosphoratom unter Freisetzung von 3 eq TMS (Schema 15,  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-Me})(\mu\text{-CH}_2)\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ). Die *Dineosilylmonochlorido*-Spezies  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  ist nach dreitägigem Erhitzen bei 95°C ebenfalls vollständig zersetzt (nach 4 h zu 33%), wobei der Zerfall allerdings unselektiv verläuft (8 neue Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Die kationische Spezies  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ist in diesem Fall deutlich stabiler als das neutrale *Trineosilyl*-Derivat und zeigt

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPH}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

nach 5-tägiger Lagerung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  keinen detektierbaren Zerfall im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Die kationische Spezies  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$  ist thermisch ebenfalls erstaunlich stabil und zeigt nach 24-stündigem Erhitzen in  $d^5$ -Brombenzol auf  $100^\circ\text{C}$  nur einen ca. 20%igen Zerfall. Der Dineosilylmonochlorido-Komplex  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit dem Liganden **L7** ist thermisch stabiler als das entsprechende Trineosilyl-Derivat und zeigt nach 2-stündigem Erhitzen bei  $50^\circ\text{C}$  in  $d^8$ -Toluol und anschließendem 2-stündigem Erhitzen bei  $80^\circ\text{C}$  keinen beobachtbaren Zerfall. Die Trineosilyl-Spezies  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  zerfällt bei  $50^\circ\text{C}$  in  $d^8$ -Toluol auch nur sehr langsam (3 h, 4%). Hingegen ist die Verbindung bei  $100^\circ\text{C}$  nach 4 h vollständig zersetzt. Bei der Reaktion wird stöchiometrisch Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$  ppm, 12H) und *iso*-Buten ( $\delta = 1.60$  ppm, 6H und  $4.71$  ppm, 2H) freigesetzt (Schema 15). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ein selektiver Zerfall zu einer Spezies mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = -11.6$  ppm zu erkennen. Allerdings ist die Löslichkeit der Verbindung in gängigen NMR-Lösungsmitteln nicht ausreichend für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung.



**Schema 15:** Thermische Zerfallswege für  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .

In  $d^6$ -DMSO löst sich die Verbindung zwar, allerdings werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur die Signale für TMS und den protonierten Liganden gefunden, was eindeutig auf die Zersetzung der Verbindung hindeutet. Aufgrund der Löslichkeitseigenschaften und der bei der Reaktion beobachteten stöchiometrischen Freisetzung von TMS und *iso*-Buten wird die Bildung eines über das Phosphazenen-Stickstoffatom  $\mu$ -verbrückten Polymers **A** angenommen.

Die neutralen Trineosilyl-Komplexe mit den Liganden **L2** und **L7** sind deutlich instabiler als die entsprechenden Komplexe mit den Liganden **L1** und **L4** und zeigen im Gegensatz zu diesen selektive Zerfallswege. Dabei wird eine zu den Komplexen mit den Liganden **L1** und **L4** inverse Zunahme der Stabilität in der Reihe  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3] < [\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3] < [\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  gefunden. Auf Basis der empirisch ermittelten Tendenzen und logischen Struktur-Wirkungsbeziehungen wird angenommen, dass die höhere Empfindlichkeit der Trineosilyle mit den Liganden **L2** und **L7** auf eine deutlich gesteigerte Reaktivität der Alkylfunktionen zurückzuführen ist. Dies folgt aus dem höheren Donorvermögen des Liganden und der überfüllteren

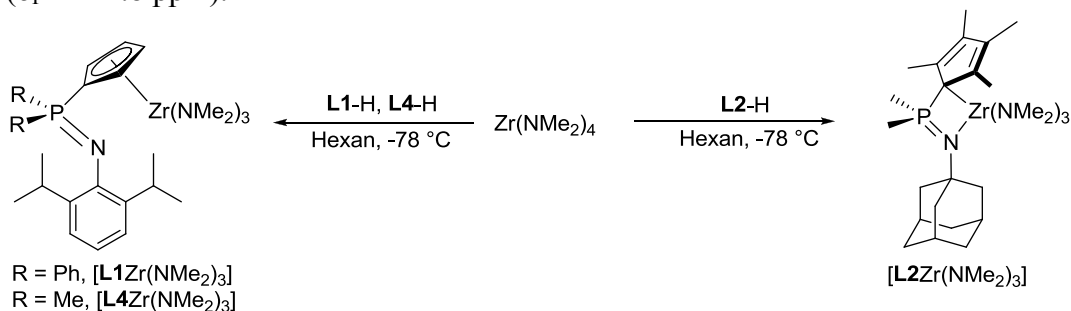
Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom. Dass bei der thermischen Zersetzung der Komplexe mit permethylierter Cp-Einheit in keinem Fall die Bildung eines „tuck-in“-Zerfallsproduktes<sup>[242]</sup> gefunden wurde (intramolekulare Deprotonierung der Methylgruppe des Cp-Rings), wird auf die große Chelatspannung im CpPN-Liganden zurückgeführt.

## 6 CpPN-Komplexe über Amineliminierung

### 6.1 Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse

Die Triebfeder die Syntheseroute *via* Amineliminierung zur Darstellung von CGCs mit dem CpPN-Liganden zu eruieren, war eine unmittelbare Folge der unselektiv verlaufenden Salzmetathesereaktionen, die einen Zugang zu Trichlorido-Komplexen verwehrten. Die Trichlorido-Komplexe sind allerdings ein wichtiger Synthesebaustein, beispielsweise für die Darstellung von Trimethyl-Spezies als Präkatalysatoren für katalytische Anwendungen.

Die Synthese der ersten CpPN-Amido-Komplexe des Zirkoniums gelang bereits in der eigenen Diplomarbeit.<sup>[118]</sup> Es wurde ein Syntheseprotokoll entwickelt, welches auf der Reaktion von  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  mit dem entsprechenden protonierten Liganden in Hexan basiert. Als Reinigungsverfahren hat sich eine Umkristallisation aus Hexan bewährt. Es ist literaturbekannt, dass Amineliminierungen in der Regel sehr selektive Reaktionen zur Synthese von CGCs darstellen. Auch bei den Umsetzungen der Liganden **L1-H** und **L4-H** mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  wurden hochselektive Umsetzungen beobachtet (Schema 16) und die Reaktionsprodukte  $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden.<sup>[243]</sup> Interessante spektroskopische Daten sind die chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, die mit  $\delta_{\text{P}} = -12.4$  und  $-11.3$  ppm in etwa in dem Bereich liegen, der für den Liganden **L3'-H** mit Iminophosphoran-Strukturmotiv gefunden wird ( $\delta_{\text{P}} = -14.8$  ppm).<sup>[118]</sup>



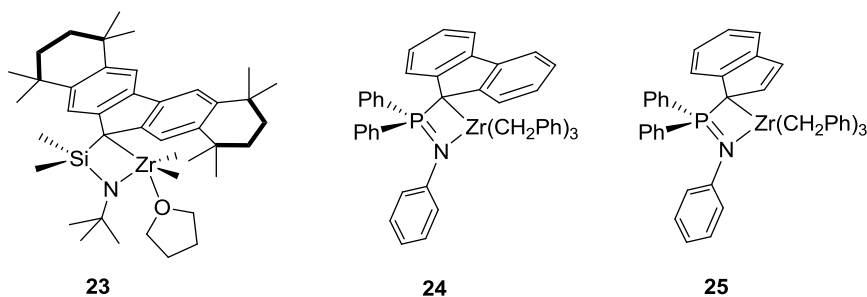
**Schema 16:** Darstellung der Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ,  $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  über Amineliminierung.

Die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für beide Verbindungen bei  $\delta_{\text{H}} = 2.92$  ppm und die zugehörigen Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{\text{C}} = 45.1$  und  $45.0$  ppm. Mit Ausnahme der Verschiebungen der *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome, die stark tieffeldverschoben bei  $\delta_{\text{C}} = 126.6$  und  $116.4$  ppm erscheinen und sehr hohe Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{CP}} = 142.1$  und  $126.6$  Hz aufweisen, sind alle anderen Signale denen des betreffenden Ligandensystems sehr ähnlich. Wie sich bei der kristallographischen Charakterisierung der beiden Verbindungen herausstellte sind die hochfeldverschobenen

$^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen sowie die tieffeldverschobenen Werte für die Signale der *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatome auf die offene Halbsandwichstruktur der Komplexe zurückzuführen, in der keine Koordination über den Phosphazenen-Donor stattfindet.

Strukturelle Besonderheiten in den beiden Komplexen  $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]^*$  und  $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit verzerrt tetraedrisch koordinierten Zirkoniumatom („*three legged piano-stool*“-Geometrie) sind die kurzen P-N- (1.553(2)/1.570(3) Å) und Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Bindungsabstände (2.316/2.299 Å), die elongierten P-C<sub>Cp(ipso)</sub>-Abstände (1.778(2)/1.788(3) Å) sowie aufgeweiteten  $\angle(\text{C1-P1-N1})$ -Winkel (109.3(1)/106.6(1)°). Die drei Dimethylamido-Gruppen sind über stark koordinierende  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Stickstoffatome an die Zirkoniumzentren gebunden ( $d(\text{Zr-N}) = 2.044\text{--}2.049$  Å). Daraus folgt im Zusammenspiel mit der  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheiten, dass das Zentralmetall elektronisch gesättigt ist und somit keine Phosphazenenkoordination mehr stattfinden kann.

Bei der Umsetzung mit dem Liganden **L2-H** wurde als Reaktionsprodukt eine Verbindung dargestellt, die mit  $\delta_{\text{P}} = 13.3$  ppm eine chemische Verschiebung besitzt, die im gleichen Bereich liegt, wie die für Dineosilylmonochlorido-CpPN-Komplexe gefunden wurde ( $\delta_{\text{P}} = 9.8\text{--}11.9$  ppm, siehe Kapitel 3.3.2). Ein Unikum in der Reihe der CpPN-Komplexe war die chemische Verschiebung des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, die mit 76.4 ppm sogar noch weiter hochfeldverschoben erscheint als in dem entsprechende Liganden **L2-H** ( $\delta_{\text{C}} = 77.8$  ppm) und mit  $^1J_{\text{CP}} = 98.4$  Hz eine relativ kleine Kopplungskonstante besitzt. Die Kristallstrukturanalyse bestätigte, dass die Verbindung ein ungewöhnliches Strukturmotiv aufweist, in welcher der CpPN-Ligand in einem  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus über das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatom und das Stickstoffatom des Phosphazens an das Zirkoniumzentrum gebunden ist (Schema 16). Strukturell charakterisierte Komplexe der 4. Gruppe, in denen das Strukturmotiv der  $\eta^1$ -koordinierten Cp-Einheit zu finden ist, sind in der Literatur relativ selten zu finden.<sup>[244]</sup>



**Abbildung 27:** Bisher dargestellte CGCs mit  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination des Chelatliganden.

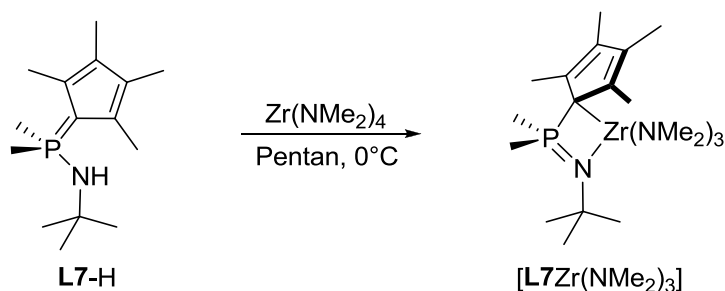
Meist handelt es sich dabei um elektronisch und/oder sterisch übersättigte Komplexe mit Fluorenyl- und Indenylliganden, die aufgrund ihrer veränderten elektronischen Eigenschaften im Vergleich zum Cp-Liganden eine deutlich ausgeprägtere Tendenz zur Ausbildung von Wechselwirkungen mit geringerer Haptizität aufweisen.<sup>[245]</sup> Im Bereich der CGCs wurde in fast allen bisher strukturell charakterisierten Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-Amido-Komplexen der 4. Gruppe der  $\eta^5:\eta^1$ -Bindungsmodus gefunden. MILLER *et al.*<sup>[246]</sup> beschrieben 2005 erstmalig eine  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination unter Verwendung des sterisch äußerst

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

anspruchsvollen Octamethyloctahydrodibenzofluorenyl-Liganden (**23**). 2006 wurden von BOURISSOU und Mitarbeitern weitere Beispiele für eine solche Bindungssituation in CpPN-Komplexen mit Fluorenyl- und Indenylliganden beschrieben.<sup>[114]</sup> Alle Komplexe in denen eine solche Bindungssituation beschrieben wurde, basieren allerdings auf Fluorenyl- oder Indenylsystemen, während mit  $[\mathbf{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]^*$  das erste Beispiel für einen  $\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus mit einer „echten“ Cp-Einheit dokumentiert wurde.

## 6.2 Strukturelle Vielfalt von Amido-CpPN-Zirkonium-Komplexen

Für CpPN-Neosilyl-Komplexe wurde darüber berichtet, dass bereits kleine Änderungen im CpPN-Ligandenregime zu großen strukturellen Unterschieden in den Molekülstrukturen der entsprechenden Komplexe führen können. Dies zeigte sich im hohen Maße bei den Komplexen  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , die sich nur geringfügig bezüglich der Substitution am Stickstoffatom unterscheiden (Ad vs. *t*Bu), was allerdings zu signifikanten Bindungslängendifferenzen der Zr-N-Bindung führte ( $\Delta_{\text{Zr-N}} = 0.16 \text{ \AA}$ ). Unter dem Aspekt sollte eruiert werden, welche strukturellen Eigenschaften Amido-CpPN-Komplexe mit dem Liganden **L7** aufweisen und wie diese sich von dem entsprechenden Komplex mit dem Liganden **L2** unterscheiden. Die Synthese der Amido-Spezies mit dem Liganden **L7** erfolgte nur leicht modifiziert nach dem etabliertem Syntheseprotokoll (Schema 17). Statt Hexan wurde Pentan verwendet und die Reaktionstemperatur wurde auf 0°C erhöht. Nach einmaligen Umkristallisieren aus Hexan wurde die Verbindung  $[\mathbf{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  hochrein mit einer Ausbeute von 71% erhalten.

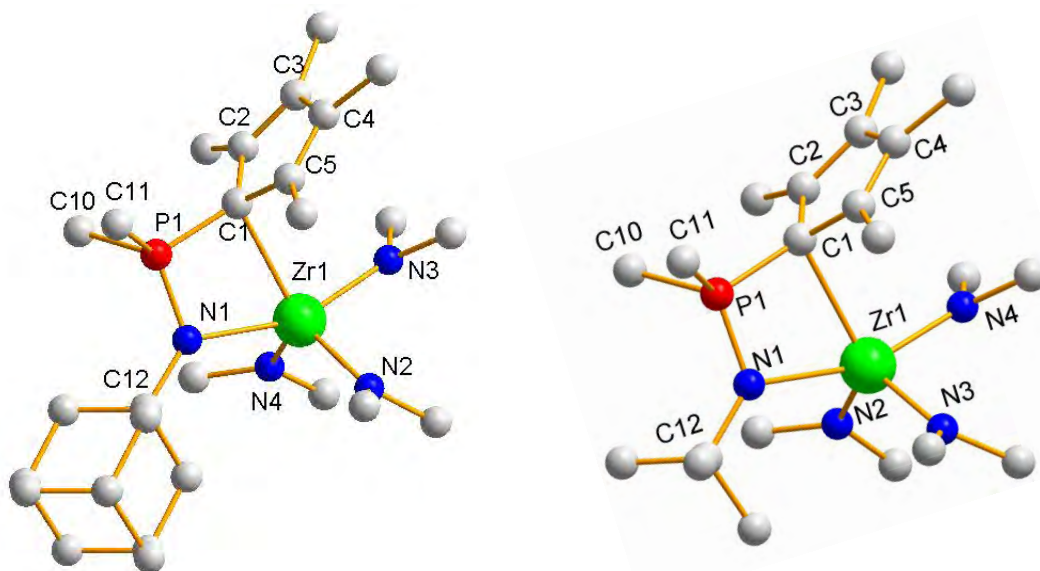


Schema 17: Darstellung von  $[\mathbf{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  über Amineliminierung.

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigten sich alle typischen Charakteristika von CpPN-Komplexen mit  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination: die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz liegt bei 13.0 ppm, die Verschiebung des *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatoms ist signifikant hochfeldverschoben mit  $\delta_{\text{C}} = 75.9 \text{ ppm}$  und die zugehörige Kopplungskonstante  $^1J_{\text{CP}}$  beträgt nur 99.2 Hz. Für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen werden Resonanzen bei  $\delta_{\text{H}} = 3.03 \text{ ppm}$  und  $\delta_{\text{C}} = 45.0 \text{ ppm}$  erhalten. Aus hexanischer Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle der Verbindung  $[\mathbf{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. In der folgenden Diskussion soll die Molekülstruktur und die Kristallpackung der Verbindung  $[\mathbf{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  beschrieben und mit der von dem Komplex  $[\mathbf{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

verglichen werden. Aus diesem Grund sind in Tabelle 16 neben relevanten Strukturparametern der Verbindung  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ , die entsprechenden Größen der Verbindung  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]^*$  gegenübergestellt. Darstellungen beider Molekülstrukturen finden sich in Abbildung 28. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.



**Abbildung 28:** Molekülstrukturen von  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (links) und  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (rechts).

**Tabelle 16:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in °.

	$[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	$[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$		$[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	$[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$
P1-N1	1.615(2)	1.612(2)	C1-P1-N1	101.5(1)	101.9(1)
P1-C1	1.754(2)	1.758(2)	C1-Zr1-N1	66.2(1)	66.4(2)
P1-C10	1.813(2)	1.808(2)	C10-P1-N1	116.3(1)	116.2(1)
P1-C11	1.813(2)	1.804(2)	C11-P1-N1	116.7(1)	116.2(1)
Zr1-N1	2.303(2)	2.291(2)	N1-Zr1-N4	97.5(1)	159.8(1)
Zr1-N2	2.060(2)	2.060(1)	N1-Zr1-N2	100.1(6)	96.8(1)
Zr1-N3	2.077(2)	2.076(2)	N1-Zr1-N3	157.7(1)	99.5(6)
Zr1-N4	2.064(2)	2.077(2)	P1-C1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	205.0(1)	201.5(1)
C1-C2	1.470(2)	1.464(2)			
C2-C3	1.370(2)	1.375(3)	Zr1-N1-P1-C1	13.4(1)	8.4(1)
C3-C4	1.430(3)	1.423(2)	C12-N1-P1-C1	172.0(1)	176.4(1)
C4-C5	1.371(2)	1.376(3)			
C1-C5	1.466(2)	1.467(1)	$\sum N_{\text{Amid}(\text{äq})}^{27}$	360(1)	360(1)
P1-Zr1	3.034(1)	3.039(1)	$\sum N_{\text{Amid}(\text{ax})}^{28}$	358.2(3)	359.1(3)
C1-Zr1	2.471(2)	2.482(2)	$\sum N_{\text{Phosphazen}}^{29}$	359.6(3)	359.8(3)
C2-Zr1	3.093(2)	3.205(2)	$\sum C1^{30}$	351.8(3)	354.0(3)
C5-Zr1	3.261(2)	3.096(2)	$\tau = (\alpha - \beta)/60^{31}$	0.51	0.59
P1-Cp(Ebene)	0.718(1)	0.628(1)			

<sup>27</sup> = Mittelwert der Winkelsummen um die äquatorial gebundenen amidischen Stickstoffatome; <sup>28</sup> = Winkelsumme um das axial gebundene amidischen Stickstoffatom; <sup>29</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom der Phosphazen-Einheit; <sup>30</sup> = Winkelsumme um das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom;

<sup>31</sup>  $\tau$  = Addison-Parameter.

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Für  $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$  wird wie für  $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$ , in Einklang mit den spektroskopischen Befunden in Lösung, ein Koordinationsmodus gefunden, indem der CpPN-Ligand  $\eta^1:\eta^1$  an das Zirkoniumatom gebunden ist. Das Koordinationspolyeder um das Zirkoniumzentrum lässt sich, gemäß dem „Winkel-Struktur-Parameter“ nach ADDISON (Berechnung siehe Tabelle 16),<sup>[247]</sup> in beiden Verbindungen als sehr stark verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben ( $\tau = 0.51$  in  $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$  und  $0.59$  in  $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$ ), in der jeweils die Phosphazeneinheit und die dazu *trans*-ständige  $\text{NMe}_2$ -Gruppe mit  $\angle(\text{N}_{\text{Phosphazene}}\text{-Zr1-N}_{\text{Amid(ax)}})$ -Winkeln von  $\angle(\text{N1-Zr1-N3}) = 157.7(1)^\circ$  und  $\angle(\text{N1-Zr1-N4}) = 159.8(1)^\circ$  die axialen Positionen belegen. Die äquatorialen Positionen werden jeweils durch die Cp-Einheit und die zwei anderen  $\text{NMe}_2$ -Gruppen eingenommen. Während z. B. in den *Trineosilyl*-Komplexen mit den Liganden **L2** und **L7** der axial gebundene *Neosilyl*-Substituent so gebunden ist, dass der Winkel zum permethylierten Cp-Ring deutlich vergrößert ist, wird in den Komplexen  $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$  und  $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$  eine Abwinkelung in Richtung der Cp-Einheit beobachtet. Dies ist eine Folge der deutlich offeneren Koordinationssphäre um das Zirkoniumzentrum, die daraus resultiert, dass sich das Phosphor- und das Zirkoniumatom auf unterschiedlichen Seiten der Cp-Ebene befinden. Geometrisch lässt sich die offener Koordinationssphäre über den Winkel  $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentrum})}) = 205.0^\circ$  ( $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$ ) und  $201.5^\circ$  ( $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$ ) sowie dem Abstand des Phosphoratoms von der Cp-Ebene ( $d(\text{P1-Cp(Ebene)}) = 0.718(1) \text{ \AA}$  ( $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$ )\* und  $0.628(1) \text{ \AA}$  ( $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$ ) beschreiben. Die Winkelsummen um das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom zeigen eine deutliche Pyramidalisierung ( $\sum \text{C1} = 351.8(3)^\circ$  für  $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$  und  $354.0(3)$  für  $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$ ), deren Grundfläche vom Metallzentrum abgewandt ist. Während für CGCs mit  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination die  $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentrum})})$ -Winkel immer deutlich kleiner als  $180^\circ$  sind, ist die beobachtete Pyramidalisierung eine übliche strukturelle Eigenart von CGCs mit  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination (vgl.  $\angle(\text{Si1-C1-Cp}_{(\text{zentrum})}) = 197.9\text{--}204.9^\circ$  in Komplexen des Typs **23**,<sup>[246]</sup> bzw.  $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentrum})}) = 202.4^\circ$  in **25**).<sup>[114]</sup> Der Bisswinkel ( $\angle(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Zr1-N1})$ ) ist mit  $66.2\text{--}66.4^\circ$  erwartungsgemäß deutlich kleiner als in den anderen CpPN-Komplexen und liegt eher in der Größenordnung, wie er in Iminophosphonamido-Komplexen der 4. Gruppe gefunden wird ( $69.5\text{--}71.5^\circ$ ).<sup>[248]</sup>

Die  $\eta^1$ -Koordination über das Cp-System kann anhand von zwei Kriterien belegt werden. Zum Einen ist der Bindungsabstand  $\text{Zr-C}_{\text{Cp(ipso)}}$  mit  $2.471(2) \text{ \AA}$  für  $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$  bzw.  $2.482(2) \text{ \AA}$  für  $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$  deutlich kürzer als die Bindungsabstände zu den benachbarten Kohlenstoffatomen des  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Rings ( $d(\text{Zr1-C2}) = 3.093(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Zr1-C5}) = 3.261(2) \text{ \AA}$  für  $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$  und  $d(\text{Zr1-C2}) = 3.205(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{Zr1-C5}) = 3.096(2) \text{ \AA}$  für  $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$ ). Diese liegen bereits deutlich oberhalb des Bereichs, in dem noch von einer bindenden Wechselwirkung ausgegangen werden kann ( $> 3.00 \text{ \AA}$ ).<sup>[114]</sup> Zum Anderen zeigen die Bindungslängen in dem  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Ring alle Charakteristika eines konjugierten Dien-Systems mit alternierenden Bindungsabständen (Wertebereiche für beide Komplexe:  $d(\text{C2-C3})$  und  $d(\text{C4-C5}) = 1.370\text{--}1.376 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C3-C4}) = 1.423\text{--}1.430 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C1-C2})$  und  $d(\text{C1-C5}) = 1.464\text{--}1.470 \text{ \AA}$ ). Der Bindungsabstand  $\text{Zr1-C1}$  ist mit  $2.471(2)$  ( $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$ ) bzw.  $2.482(2) \text{ \AA}$  ( $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$ ), aufgrund der stärkeren Elektronendonoreigenschaften der  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Einheit, signifikant kürzer als in dem Indenyl-Komplex **25** ( $d(\text{Zr-C}_{\text{Cp(ipso)})}) = 2.603 \text{ \AA}$ ).<sup>[114]</sup> In dem

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .



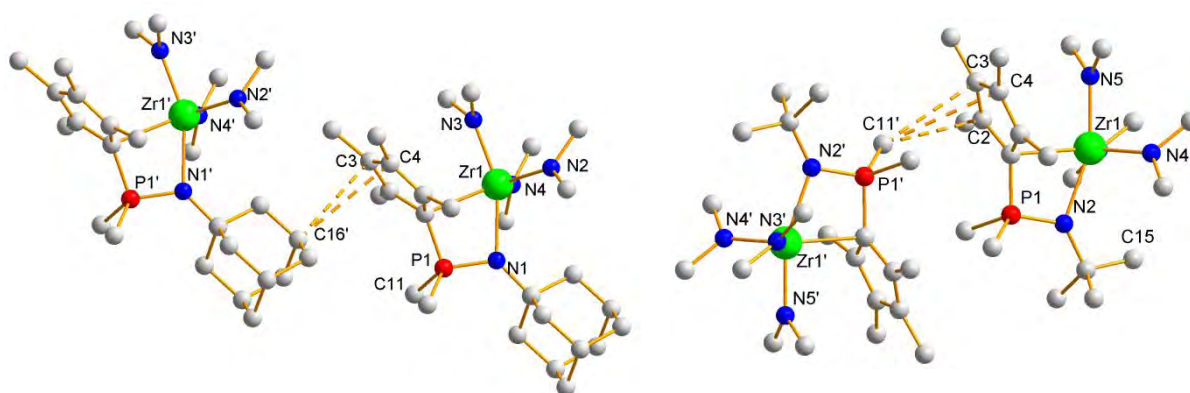
Komplex **23** mit dianionischen FluSiN-Liganden ( $d(\text{Zr-C}_{\text{Cp(ipso)}}) = 2.330(5) \text{ \AA}$ ) wird allerdings eine noch deutlich kürzere Bindungslänge gefunden.<sup>[246]</sup> Ein vergleichbarer Bindungsabstand ist für die homoleptische Cyclopentadienyl-Zirkoniumverbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}]$  mit  $d(\text{Zr-C}_{\text{Cp(ipso)}}) = 2.47 \text{ \AA}$  beschrieben.<sup>[244a]</sup>

Die Zr-N-Bindungslänge ausgehend vom Phosphazen ist mit  $2.303(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  bzw.  $2.291(2) \text{ \AA}$  in  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  gegenüber Verbindung **25** (Abbildung 27);  $d(\text{Zr-N}) = 2.153 \text{ \AA}$ <sup>[114]</sup> deutlich elongiert, was auf den höheren Grad der elektronischen Sättigung durch die als 4-Elektronen-Donor-fungierenden Dimethylamido-Gruppen zurückzuführen ist. Vergleichbare Bindungsabstände werden in dem zu **25** analog aufgebauten Komplex mit Dip-Substituenten am Stickstoffatom ( $d(\text{Zr-N}) = 2.327 \text{ \AA}$ )<sup>[114]</sup> sowie den in dieser Arbeit beschriebenen *Dineosilylmonochlorido*-Komplex  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  ( $d(\text{Zr-N}) = 2.272(2) \text{ \AA}$ ) gefunden. Trotz der trigonal planaren Umgebung um das Phosphazen-Stickstoffatom ( $\sum N_{\text{Phosphazen}} = 359.6(3)$  in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $359.8(3)^\circ$  in  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ), geht aus dem Bindungsabstand keine signifikante  $\pi$ -dative Bindungsbeteiligung hervor. Dies zeigt auch der Vergleich mit den Zr-N-Abständen zu den amidisch gebundenen Stickstoffatomen, die deutlich kürzer sind ( $d(\text{Zr-N}) = 2.060\text{--}2.077 \text{ \AA}$  in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ). Die N-Zr-Bindungslängen zu den Dimethylamido-Substituenten liegen in dem Bereich, der für literaturbekannte Amido-Zirkonium-Komplexe beschrieben ist<sup>[249]</sup> und zeigen demgemäß einen hohen Doppelbindungsanteil. Die Winkelsummen um die äquatorial gebundenen Stickstoffatome betragen  $N_{\text{Amid(äq)}} = 360(1)^\circ$ , während die Werte für die axial gebundenen Stickstoffatome, aufgrund des *trans*-Einflusses des Phosphazen-Donors, etwas kleiner sind ( $N_{\text{Amid(ax)}} = 358.2(3)^\circ$  in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $359.1(3)^\circ$  in  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ). Die P-N-, P-C1- und P-C10- bzw. P-C11-Bindungslängen unterscheiden sich nicht signifikant von den Abständen wie sie in den *Trineosilyl*-Komplexen  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit **X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7**) gefunden werden (Diskussion siehe Kapitel 4.1.3). Der P-Zr-Abstand ist mit  $d(\text{Zr1-P1}) = 3.034(1) \text{ \AA}$  in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  bzw.  $3.039(1) \text{ \AA}$  in  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  gegenüber den *Trineosilyl*-Komplexen etwas verkleinert, was auf die veränderte Komplexgeometrie durch die  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination zurückgeführt wird. In beiden Komplexen werden für alle  $\angle(\text{Zr1-N-C}_{\text{Me}})$ -Winkel Werte gefunden, die größer sind als  $120^\circ$ , womit eine Stabilisierung des Metallzentrums durch  $\beta$ -agostische Wechselwirkungen erwartungsgemäß ausgeschlossen werden kann.<sup>[250]</sup>

Der gegenüber den Komplexen  $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  veränderte Koordinationsmodus in den Verbindungen  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  ist eine Folge des geringeren sterischen Anspruchs des stickstoffgebundenen Substituenten (Ad bzw. *t*Bu vs. Dip) in Kombination mit einem höheren Elektronendonorumvermögen über das Phosphazen-Stickstoffatom. Eine Koordination des Phosphazen-Stickstoffatoms und eine zusätzliche  $\eta^5$ -Koordination über die Cp-Einheit würde zu einer elektronischen Übersättigung des Zirkoniumzentrums führen (20 Valenzelektronen). Infolgedessen passt sich die Haptizität der Cp-Einheit den elektronischen Verhältnissen unter Minimierung sterischer Repulsion mit zirkoniumgebundenen Substituenten an, was durch eine  $\eta^1$ -Koordination in diesem Fall am besten realisiert wird. Die Abhängigkeit der Haptizität der Cp-Einheit von dem sterischen Anspruch des stickstoffgebundenen Substituenten zeigt sich für CpPN-Komplexe anschaulich in der folgenden literaturbeschriebenen Reihe: Verbindungen des Typs

$[(\text{IndPPH}_2\text{NR})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  zeigen eine Zunahme der Haptizität von  $\eta^1 \rightarrow \eta^2 \rightarrow \eta^3$  in der Reihe  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Mes}, \text{Dip}$ .<sup>[114]</sup> Eine  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden wäre eine Option, wenn eine der drei Dimethylamido-Funktionen nur als Zweielektronendonator fungieren würde und in Folge dessen das betreffende Stickstoffatom signifikant pyramidalisiert vorläge. Obwohl solche Bindungssituationen in Einzelfällen für Amido-Komplexe der 4. Gruppe kristallographisch nachgewiesen wurden, sind sie eher die Ausnahme.<sup>[65c]</sup>

Dass bisher nicht auf die Unterschiede zwischen  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]^*$  und  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  eingegangen wurde, ergibt sich aus der großen strukturellen Ähnlichkeit dieser beiden Komplexe. Sie gleichen sich in allen relevanten Bindungsparametern derart, wie es in etwa für zwei Moleküle mit gleicher Konnektivität an unterschiedlichen ausgezeichneten Positionen in einer Kristallpackung zu erwarten wäre. In der Tat sind die Moleküle in der Kristallstruktur etwas anders gepackt, wie aus Abbildung 30 hervorgeht.



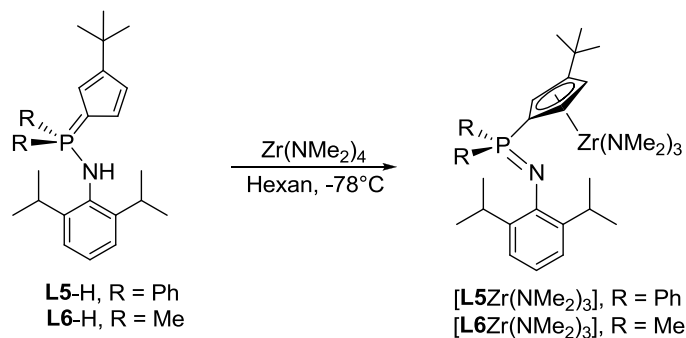
**Abbildung 29: links:** Ausschnitt aus der Kristallpackung von  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ,  $d(\text{C3}\cdots\text{C16}_{\text{H}}) = 3.674(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C4}\cdots\text{C16}_{\text{H}}) = 3.630(3) \text{ \AA}$ ; **rechts:** Ausschnitt aus der Kristallpackung von  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ,  $d(\text{C2}\cdots\text{C11}_{\text{H}}) = 3.543(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C3}\cdots\text{C11}_{\text{H}}) = 3.404(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C4}\cdots\text{C11}_{\text{H}}) = 3.643(3) \text{ \AA}$ .

In  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  wird eine lineare, zickzackkettenförmige Anordnung ( $-\text{A}\cdots\text{B}-\text{A}\cdots\text{B}-$ ) durch Wechselwirkung des Typs  $\gamma\text{-Ad-H}\cdots\text{Cp}$  ausgebildet (Bindungsabstände siehe unter Abbildung 30), wobei die beiden äußeren Atome der Cp-Einheit (C3 und C4) unsymmetrisch an der Interaktion beteiligt sind.  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  ist in der Kristallpackung in dimeren Einheiten angeordnet, wobei in den Dimeren  $\text{PCH}\cdots\text{Cp}$ -Wechselwirkungen zu drei Kohlenstoffatomen der benachbarten Cp-Einheit ausgebildet werden (Bindungsabstände siehe unter Abbildung 29). Die Wechselwirkung zur nächsten dimeren Einheit unter Ausbildung einer Kettenstruktur, erfolgt auf Basis von schwachen LONDON-Kräften zwischen zwei *tert*-Butyl-Einheiten (nicht abgebildet). Bedingt durch die soeben erläuterten strukturellen Unterschiede ist der Cp-Ring in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  etwas stärker verkippt als in der Struktur von  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  ( $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{\text{Zentroid}}) = 205.0(1)^\circ$  in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  gegenüber  $201.5(1)$  in  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ), in der auch das C2-Atom an der Dimerbildung partizipiert. Die Zick-Zack-Anordnung in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  führt hingegen zu einem etwas größeren Verdrillungswinkel als in  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  ( $13.4(1)^\circ$  in  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  gegenüber  $8.4(1)^\circ$  in  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ).

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

### 6.3 Chirale Amido-CpPN-Zirkonium-Komplexe

In CpPN-Amido-Komplexen werden in Abhängigkeit von den elektronischen und sterischen Gegebenheiten des jeweiligen CpPN-Liganden verschiedene Koordinationsmodi gefunden. Unsubstituierte Cp-Einheiten in Kombination mit dem sterisch anspruchsvollen Dip-Substituenten am Stickstoffatom führen zur Bildung  $\eta^5$ -koordinierter Halbsandwich-Komplexe. Hingegen führen *tert*-Alkyl-Reste als Substituenten am Stickstoffatom in Kombination mit einer sterisch anspruchsvollen Cp-Einheit zu CGCs mit  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination des Chelatliganden. Mit den Liganden **L5-H** und **L6-H** stehen Synthesebausteine zur Darstellung von CGCs zur Verfügung, die eine Präferenz für verkippt gebundene Cp-Einheiten mit hohem sterischen Anspruch am Stickstoffatom verbinden. Gerade der einseitig erhöhte sterische Anspruch in der Cp<sup>*t*Bu</sup>-Einheit könnte auch Haptizitäten von 2 oder 3 begünstigen, die in einem Triamido-CpPN-Komplex noch nicht zu einer elektronischen Übersättigung führen würden. Unter dem Aspekt wurde in die Synthese der entsprechenden Amido-Komplexe investiert. Die Synthese der beiden Komplexe gelang nach dem etablierten Syntheseprotokoll (Schema 18).



**Schema 18:** Darstellung der CpPN-Amido-Komplexe **[L5Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]** und **[L6Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**.

Beide Verbindungen konnten hochrein isoliert und spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Eine Einkristallstrukturanalyse gelang jedoch nicht. Die Diskussion der Koordinationsmodi kann sehr gut anhand von spektroskopischen Befunden durchgeführt werden, da die analytischen Daten von vollständig charakterisierten Vergleichssubstanzen zur Verfügung stehen und, wie im letzten Kapitel bereits erwähnt, eindeutige Kriterien zur Beurteilung des Koordinationsmodus herausgearbeitet wurden. Die chemischen Verschiebungen (NMR-Untersuchungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der beiden Verbindungen liegen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum mit  $\delta_p = -11.3$  ppm (**[L5Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**) und  $-11.5$  ppm (**[L6Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**) eindeutig in dem Bereich, der für Halbsandwich-Komplexe erwartet wird. Die Resonanzen der *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatome werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weit tieffeldverschoben bei 113.4 ppm (**[L5Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**)\* und 115.2 ppm (**[L6Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**) gefunden. Die dazugehörigen <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplungskonstanten sind sehr hoch und liegen bei 140.4 Hz (**[L5Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**) und 118.1 Hz (**[L6Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]**). Die aussagekräftigen Werte der chemischen Verschiebungen sowie der Kopplungskonstanten für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom bestätigen somit die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Befunde, dass in beiden Verbindungen Halbsandwich-Komplexe vorliegen, in denen nur die Cp-Einheit an das Zirkoniumatom gebunden ist. Die Koordination der Cp-Einheit wird eindeutig durch die von den betreffenden

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L5** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PM<sub>2</sub>NDip.

Liganden abweichenden chemischen Verschiebungen für die Cp-Einheit belegt. In  $[\mathbf{L5Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  wird zusätzlich durch die Koordination der asymmetrisch substituierten Cp-Einheit eine Anisochronie der diastereotopen  $\text{Me}_\text{A}\text{Me}_\text{B}\text{CH}$ -Gruppen induziert.

Die Ergebnisse dieses Experiments mit  $\text{Cp}^{\text{tBu}}$ -basierten Liganden bestätigen die Hypothese von BOURISSOU und Mitarbeitern,<sup>[85]</sup> dass die Haptizität mit der ein CpPN-Ligand an ein Metallzentrum der 4. Gruppe koordiniert, hauptsächlich von dem stickstoffgebundenen Substituenten abhängt.

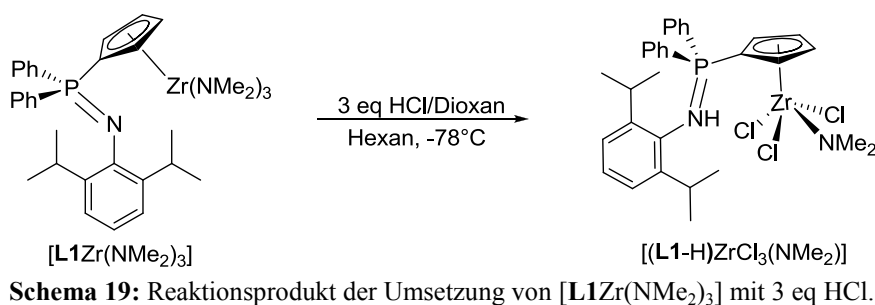
## 7 Darstellung von Trichlorido-CpPN-Komplexen

Chelatisierte Amido-Komplexe der 4. Gruppe sind probate Präkursoren für die Darstellung von CGCs mit Chlorido-Substituenten. Für die Umsetzung wurden einige verschiedene Reagenzien in der Literatur beschrieben (Kapitel 1.2.1). Zu den gängigsten Methoden gehören die Umsetzungen der Amido-Spezies mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ <sup>[251]</sup> oder  $\text{HCl}$ .<sup>[252]</sup>

### 7.1 Umsetzung mit HCl/Dioxan

Die Darstellung von Chlorido-Komplexen durch Umsetzung mit  $\text{HCl}$  (gängige Lösungsmittel:  $\text{Et}_2\text{O}$ , Dioxan oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist bei der Derivatisierung von Amido-Komplexen definitiv als die extremste Methode zu bezeichnen, was die Reaktivität des Chlorierungsreagenzes betrifft. Dennoch wurde sie schon häufig mit Erfolg eingesetzt. In einer ersten Testreaktion wurde  $[\mathbf{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  in hexanischer Lösung mit 3 eq einer 4 M  $\text{HCl}$ /Dioxan-Lösung versetzt. Bei der Reaktion fiel spontan ein weißer Niederschlag aus, welcher isoliert und aufgereinigt wurde. Der Feststoff zeigte eine gute Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln und wies im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur eine Resonanz bei 26.9 ppm auf, was zunächst die selektive Umsetzung der Amido-Spezies mit 3 eq  $\text{HCl}$  indiziert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung wurde bei  $\delta_\text{H} = 2.56$  ppm eine Resonanz mit dem Integral 6 detektiert. Das zugehörige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei 36.0 ppm bestätigte den Verdacht, dass es sich dabei um eine noch vorhandenen zirkoniumgebundene  $\text{NMe}_2$ -Gruppe handeln könnte. Die restlichen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnten zweifelsfrei dem CpPN-Ligandenregime zugeordnet werden. Bei  $\delta_\text{H} = 8.91$  ppm wurde zusätzlich eine breite Resonanz detektiert, die im HMQC-Experiment kein Kreuzsignal aufweist und in dem Verschiebungsbereich liegt, der für die protonierte Phosphazenen-Funktionalität zu erwarten ist.<sup>[118]</sup> Dieser Verdacht wurde durch die Aufnahme eines IR-Spektrums bestätigt, in welchem eine intensitätsstarke Bande bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  einer (N-H)-Valenzschwingung zugeordnet werden konnte. Aufgrund der spektroskopischen Daten wird angenommen, dass die in Schema 19 dargestellte Verbindung  $[(\mathbf{L1-H})\text{ZrCl}_3(\text{NMe}_2)]$  gebildet wurde. Demnach würde die Umsetzung von  $[\mathbf{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]^*$  mit  $\text{HCl}$ /Dioxan zunächst zur Protonierung zweier zirkoniumgebundener Amidofunktionen und dem anschließenden Austausch durch Chloridionen führen.

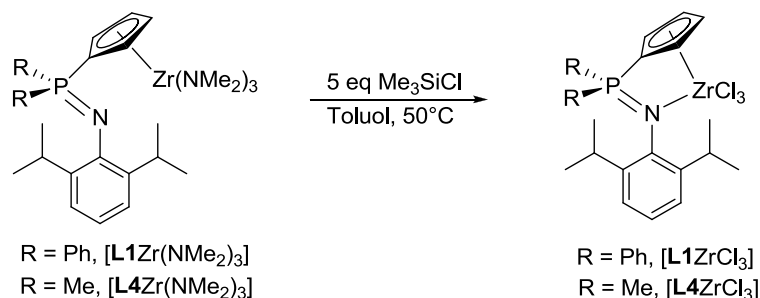
\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ .



Bei der Umsetzung mit dem dritten Äquivalent HCl kommt es möglicherweise zu einem Szenario, in dem die nun fester gebundene  $NMe_2$ -Funktion (wegen der höheren LEWIS-Acidität des Metallzentrums) mit der Phosphazenen-Funktionalität um das dritte Proton konkurriert, wobei letztere offensichtlich schneller protoniert wird. Bei Verwendung weniger acider Chlorierungsmittels wie  $[HNEt_3]Cl$  wurde als Reaktionsprodukt ebenfalls  $[(L1-H)ZrCl_3(NMe_2)]$  identifiziert. Die Verwendung von Protonenquellen zur Darstellung der Trichlorido-Spezies scheint somit aufgrund der zu hohen Basizität des CpPN-Liganden keine erfolgsversprechende Syntheseroute darzustellen. Die Protonierung des CpPN-Liganden anstelle der zirkoniumgebundenen basischen Reaktivfunktion wurde bereits bei der versuchten Dikationisierung von CpPN-Alkylen mit  $[H(OEt)_2][BAR^F]$  postuliert (siehe Kapitel 4.5.4).

## 7.2 Umsetzung mit $Me_3SiCl$

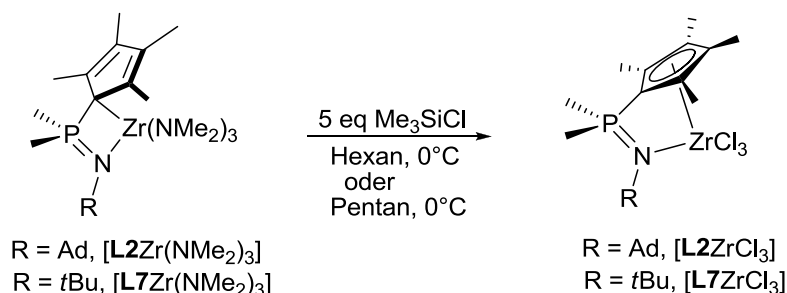
Eine deutlich mildere Variante zur Überführung von Amido-Spezies in Chlorido-Derivate basiert auf der Umsetzung mit  $Me_3SiCl$ . Diese Reaktion basiert thermodynamisch hauptsächlich auf der deutlich geringeren Bindungsdissoziationsenthalpie der Zr-N- im Vergleich zur Zr-Cl-Bindung.<sup>[253]</sup> Aus der Sicht des Siliciumatoms ist dieser Prozess sogar als schwach endergonisch zu bezeichnen.<sup>[254]</sup> Durch die geringe Wärmetönung verlaufen die Reaktionen zum Teil langsam. So wurde bei den Umsetzungen der Triamido-CpPN-Komplexe  $[L1Zr(NMe_2)_3]$  und  $[L4Zr(NMe_2)_3]$  mit 5 eq  $Me_3SiCl$  bei der Reaktionsführung in Hexan, selbst bei  $50^\circ C$  nur ein unvollständiger Umsatz festgestellt, der durch mehrere Signale im Bereich zwischen 28-30 ppm indiziert wurde. Erst ein Lösungsmittelwechsel auf Toluol und das Erhitzen der Reaktionsmischung auf  $50^\circ C$  führte zur quantitativen Umsetzung zu den entsprechenden Trichlorido-Spezies  $[L1ZrCl_3]$  und  $[L4ZrCl_3]$  (Schema 20).



**Schema 20:** Darstellung der Trichlorido-CpPN-Komplexe  $[L1ZrCl_3]$  und  $[L4ZrCl_3]$ .\*

\*  $L1 = C_5H_4PPh_2NDip$ ,  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L4 = C_5H_4PMe_2NDip$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

Hingegen zeigten die Triamido-Komplexe  $[\mathbf{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  eine deutlich höhere Reaktivität. Nach dem Zusammenmischen der Edukte in Hexan oder Pentan bei  $0^\circ\text{C}$ , wurde nach 16-stündigem Rühren bei RT gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ein vollständiger und selektiver Umsatz festgestellt (Schema 21). Die höhere Reaktivität der Triamido-Verbindungen  $[\mathbf{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  gegenüber  $[\mathbf{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\mathbf{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  wird unter anderem darauf zurückgeführt, dass die gebildeten Zwischenstufen bei der Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (Mono- und Disubstitutionsprodukte) besser in aliphatischen Lösungsmitteln löslich sind. Hinzu kommt, dass die amidischen Stickstoffatome in  $[\mathbf{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  durch das höhere Elektronendonorumvermögen des Ligandenregimes im Vergleich zu  $[\mathbf{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\mathbf{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  über eine erhöhte Nukleophilie verfügen.



**Schema 21:** Darstellung der Trichlorido-CpPN-Komplexe  $[\mathbf{L2ZrCl}_3]$  und  $[\mathbf{L7ZrCl}_3]$ .

### 7.3 Charakterisierung der Trichlorido-Derivate

In Tabelle 17 sind die analytischen Daten der Komplexe  $[\mathbf{LXZrCl}_3]$  (mit  $\mathbf{X} = 1, 2, 4, 7$ ) zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 17:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-(121.5 MHz),  $^1\text{H}$ -NMR-(300.1 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-(75.5 MHz)-Spektren der Komplexe  $[\mathbf{L1ZrCl}_3]$  und  $[\mathbf{L4ZrCl}_3]$  ( $d^6$ -DMSO) sowie  $[\mathbf{L2ZrCl}_3]$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $[\mathbf{L7ZrCl}_3]$  ( $d^6$ -DMSO) in ppm sowie Ergebnisse der massenspektrometrischen und elementaranalytischen Untersuchungen.

	[L1ZrCl <sub>3</sub> ]		[L4ZrCl <sub>3</sub> ]		[L2ZrCl <sub>3</sub> ]		[L7ZrCl <sub>3</sub> ]	
<sup>31</sup> P-NMR	24.7		25.7		17.2		21.3	
<sup>1</sup> H-NMR								
PMe <sub>2</sub>	/		1.80		2.20		2.13	
H <sub>Cp</sub>	5.92/6.02		5.86/6.15		/		/	
<sup>13</sup> C-NMR								
PMe <sub>2</sub>	/		14.5		21.7		15.0/22.1	
<i>ipso</i> -C <sub>Cp</sub>	89.9		/		/		88.9	
C <sub>Cp</sub>	113.4/116.3		111.8/112.5		132.2/134.1		129.2/130.3/ 131.3/132.0	
EI-MS	M <sup>+</sup>		/		M <sup>+</sup>		M <sup>+</sup>	
CHN	<i>Ber.</i>	<i>Gef.</i>	<i>Ber.</i>	<i>Gef.</i>	<i>Ber.</i>	<i>Gef.</i>	<i>Ber.</i>	<i>Gef.</i>
C / %	55.99	54.26	45.83	46.37	47.67	46.52	40.04	40.01
N / %	2.25	2.08	2.81	3.25	2.65	2.76	3.11	3.64
H / %	5.02	5.38	5.46	5.83	6.48	5.80	6.05	6.48

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

Die Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegen im Bereich zwischen 17.2-25.7 ppm und sind erwartungsgemäß im Vergleich zu den Trialkyl-Spezies mit den entsprechenden Liganden deutlich tieffeldverschoben ( $> 15$  ppm). Durch die elektronegativen Chlorido-Substituenten liegen die chemischen Verschiebungen etwa im Bereich der jeweiligen kationischen Spezies. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $[\text{LXZrCl}_3]$  (mit  $\text{X} = 1, 2, 4, 7$ ) ist im Vergleich zu den *Trineosilylen* ein signifikanter Tieffeldshift für die Signale der  $\text{PMe}_2$ -Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 1.80\text{-}2.13$  ppm; vgl.  $\delta_{\text{H}} = 0.82\text{-}0.92$  ppm für die *Trineosilyle*) zu beobachten. Für die Komplexe  $[\text{L2ZrCl}_3]$  und  $[\text{L7ZrCl}_3]$  ist gegenüber den entsprechenden *Trineosilylen* ein deutlicher Tieffeldshift ( $\Delta\delta > 5$  ppm) der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu beobachten, während bei den Komplexen  $[\text{L1ZrCl}_3]$  und  $[\text{L4ZrCl}_3]$  die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Resonanzen etwa im gleichen Bereich liegen, wohingegen die  $\text{H}_{\text{Cp}}$ -Protonen sogar etwas zu höherem Feld verschoben sind. Eine spekulative Diskussion dieses Trends soll unterbleiben, da die NMR-Spektren der *Neosilyle* in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen wurden, die der Komplexe  $[\text{L1ZrCl}_3]$  und  $[\text{L4ZrCl}_3]$  hingegen in  $\text{d}^6$ -DMSO. Für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen des Komplexes  $[\text{L7ZrCl}_3]$  werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{d}^6$ -DMSO) drei und für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sogar fünf Signale detektiert. Besonders interessant ist der Befund, dass im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die  $\text{PMe}_\text{A}\text{Me}_\text{B}$ -Gruppen erhalten werden, die sich bezüglich der chemischen Verschiebung um 7.1 ppm unterscheiden. Die Löslichkeit des Komplexes  $[\text{L7ZrCl}_3]$  in  $\text{d}^3$ -ACN war ausreichend, um zumindest ein auswertbares  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erhalten. Dabei wurden für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen nur zwei Signale detektiert, was eindeutig zeigt, dass ein Solvenseffekt für die Signalaufspaltung der Resonanzen in den NMR-Spektren des Komplexes  $[\text{L7ZrCl}_3]$  ( $\text{d}^6$ -DMSO) verantwortlich ist. Für alle vier Verbindungen wurden mäßige bis gute Elementaranalysen erhalten, wobei die Kohlenstoffgehalte zwischen 0.03-3.1% abweichen. Die Verbindungen  $[\text{L1ZrCl}_3]$ ,  $[\text{L4ZrCl}_3]$  und  $[\text{L7ZrCl}_3]$  konnten mittels Molekülionenpeaks im EI-MS nachgewiesen werden, für die Komplexe  $[\text{L2ZrCl}_3]$  und  $[\text{L7ZrCl}_3]$  gelang zudem eine Kristallstrukturanalyse.

## 7.4 Kristallographische Charakterisierung

Mit den Komplexen  $[\text{L2ZrCl}_3]^*$  und  $[\text{L7ZrCl}_3]$  konnten zwei repräsentative Vertreter von Trichlorido-CpPN-Komplexen kristallographisch charakterisiert werden. Für beide Verbindungen wurden Einkristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. In Abbildung 30 sind die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen dargestellt, in Tabelle 18 sind relevante Bindungslängen, Bindungs- und Torsionwinkel aufgelistet.  $[\text{L2ZrCl}_3]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P } 2_1/\text{n}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und  $[\text{L7ZrCl}_3]$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{C } 2/\text{c}$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Koordinationspolyeder um das Zirkoniumzentrum ist in beiden Verbindungen, gemäß dem „Winkel-Struktur-Parameter“ nach ADDISON (Berechnung siehe Tabelle 18),<sup>[247]</sup> als verzerrt quadratisch pyramidal zu bezeichnen, wobei die Cp-Einheiten jeweils die apikale Position besetzen. Die Winkel am Zirkoniumatom zwischen den apikalen und basalen Chlorido-Substituenten liegen zwischen  $108.8(1)\text{-}111.3(1)^\circ$  ( $[\text{L2ZrCl}_3]$ ) bzw.  $107.2(1)\text{-}112.9(1)^\circ$  ( $[\text{L7ZrCl}_3]$ ) und die Winkel zwischen basal gebundenen Substituenten zwischen  $83.6(1)\text{-}89.7(1)^\circ$  ( $[\text{L2ZrCl}_3]$ ) bzw.  $83.1(1)\text{-}88.3(1)^\circ$  ( $[\text{L7ZrCl}_3]$ ).

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

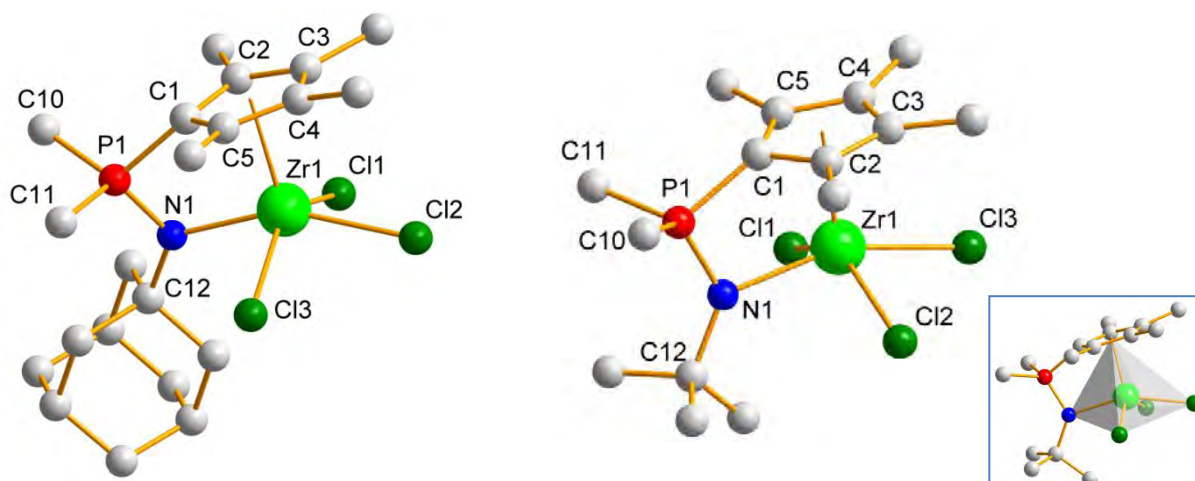


Abbildung 30: Molekülstrukturen von  $[\mathbf{L2ZrCl_3}]$  (links) und  $[\mathbf{L7ZrCl_3}]$  (rechts).

Der CpPN-Chelatligand ist erwartungsgemäß in beiden Verbindungen  $\eta^5:\eta^1$  an das Zirkoniumzentrum gebunden, wobei sowohl die Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Abstände mit 2.197 Å (in beiden Komplexen) als auch die Zr-N-Abstände mit 2.208(3) Å ( $[\mathbf{L2ZrCl_3}]$ )<sup>\*</sup> bzw. 2.222(4) Å ( $[\mathbf{L7ZrCl_3}]$ ) deutlich kürzer sind als es für die entsprechenden Neosilylverbindungen  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  gefunden wurde ( $d(\text{Zr-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 2.268\text{--}2.277$  Å und  $d(\text{Zr-N}) = 2.379\text{--}2.563$  Å). Dies ist eine unmittelbare Folge der sterisch deutlich weniger belasteten Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom und der durch die Chlorido-Substituenten bewirkten, höheren LEWIS-Acidität des Metallzentrums.

Tabelle 18: Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in °.

	$[\mathbf{L2ZrCl_3}]$	$[\mathbf{L7ZrCl_3}]$		$[\mathbf{L2ZrCl_3}]$	$[\mathbf{L7ZrCl_3}]$
P1-N1	1.616(3)	1.601(4)	C1-P1-N1	96.7(2)	97.1(2)
P1-C1	1.776(4)	1.790(5)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N1	95.5	96.0
P1-C10	1.788(3)	1.792(6)	N1-Zr1-Cl2	155.4(1)	88.1(1)
P1-C11	1.793(4)	1.799(5)	N1-Zr1-Cl3	156.8(1)	156.8(1)
Zr1-N1	2.208(3)	2.222(4)	Cl1-Zr1-Cl2	85.5(1)	135.8(4)
Zr1-Cl1	2.449(1)	2.464(1)	Cl1-Zr1-Cl3	138.2(1)	83.1(1)
Zr1-Cl2	2.469(1)	2.455(1)			
Zr1-Cl3	2.478(2)	2.493(1)	P1-C1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	155.5	156.1
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>32</sup>	1.42(1)	1.42(1)			
$\Delta_{\text{Cp(max)}}$ <sup>33</sup>	0.04(1)	0.03(1)	Zr1-N1-P1-C1	16.8(2)	4.9(2)
Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.197	2.197	C12-N1-P1-C1	174.7(3)	177.4(4)
Zr1-C <sub>Cp</sub> <sup>34</sup>	2.415(3)- 2.556(4)	2.425(4)- 2.574(5)	$\tau = (\alpha - \beta)/60$ <sup>35</sup>	0.29	0.35
			$\Sigma \text{N}$ <sup>36</sup>	360(1)	360(1)

<sup>32</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>33</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>34</sup> = Bereich der C<sub>Cp</sub>-Zr-Abstände; <sup>35</sup> =  $\alpha$  und  $\beta$  sind die beiden größten Winkel um das Zentralmetall,  $\tau$  = Addison-Parameter; <sup>36</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom.

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}^t\text{Bu}$ .



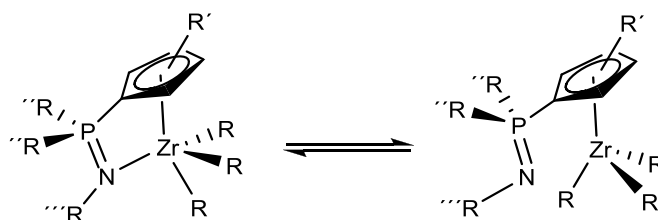
Die sterisch weniger überfüllte Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom führt auch dazu, dass die Bindungsabstände vom Zirkonium zu den verschiedenen Kohlenstoffatomen des Cp-Rings deutlich weniger variieren: 2.415(3)-2.556(4) Å ([L2ZrCl<sub>3</sub>]) bzw. 2.425(4)-2.574(5) Å ([L7ZrCl<sub>3</sub>]); vgl. bei den *Neosilylen*: 2.465(2)-2.668(2) ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])\* bzw. 2.458(2)-2.672(3) Å ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]). Die relativ kurzen Zr-N-Bindungsabstände liegen im üblichen Bereich für Zr-N-Abstände wie sie in Phosphazen-Zirkonium-Komplexen mit zusätzlichen elektronegativen Substituenten am Zirkoniumatom gefunden werden<sup>[255]</sup> und dokumentieren einen schwachen  $\pi$ -Anteil in der Bindung vom Stickstoff- zum Zirkoniumatom (Bereich für amidische Zr-N-Bindung: 2.00-2.08 Å).<sup>[256]</sup> Hingegen sind die Bindungsabstände Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub> in dem Bereich, der für literaturbekannte CGCs mit dem CpSiN-Ligandensystem gefunden wird.<sup>[104a]</sup> Die kurzen Abstände vom Metallzentrum zu den Haftatomen bewirken gegenüber den *Neosilyl*-Derivaten einen kleineren  $\angle$ (N1-P1-C1)-Winkel (96.7(1)° ([L2ZrCl<sub>3</sub>]) und 97.1(1)° ([L7ZrCl<sub>3</sub>]) gegenüber 100.5(1)° ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) und 99.7(1)° ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), eine deutlich stärkere Verkippung ( $\angle$ (P1-C1-Cp<sub>(zentroid)</sub>) = 155.5° ([L2ZrCl<sub>3</sub>]) und 156.1° ([L7ZrCl<sub>3</sub>]) gegenüber 163.6° ([L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) und 160.7(1)° ([L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) und eine deutliche Aufweitung der Bisswinkel ( $\angle$ (N1-Zr1-Cp<sub>(zentroid)</sub>) = 95.5° ([L2ZrCl<sub>3</sub>]) und 96.0° ([L7ZrCl<sub>3</sub>]); vgl. 90.4° und 92.8° in [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]). Die Biss- ( $\angle$ (N1-Zr1-Cp<sub>(zentroid)</sub>) und Verkippungswinkel ( $\angle$ (P1-C1-Cp<sub>(zentroid)</sub>) reichen fast an die Werte heran, die in CpSiN-Zirkonium-Komplexen gefunden werden ( $\angle$ (N-Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub>) ~ 99-102° und ( $\angle$ (Si-Cp(*ipso*)-Cp<sub>(zentroid)</sub>) ~ 150-154°).<sup>[5,138]</sup> Die Zr-Cl-Abstände befinden sich in einem engen Intervall zwischen 2.449(1)-2.478(2) Å ([L2ZrCl<sub>3</sub>]) bzw. 2.464(1)-2.493(1) Å ([L7ZrCl<sub>3</sub>]) und liegen im gleichen Bereich wie sie z. B. in [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] gefunden werden.<sup>[257]</sup> Angesichts der geringen Varianz der C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub> Abstände im Cyclopentadienylring von  $\Delta_{Cp(max)} = 0.03$ -0.04 Å und der mittleren C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungslänge von 1.42(1) Å kann auf einen hohen aromatischen Charakter im Cp-Ring geschlossen werden. Die P-N-, P-C<sub>Cp</sub>- und P-C<sub>Me</sub>-Abstände liegen in dem Bereich wie sie auch für andere CpPN-Komplexe gefunden werden. Gleiches gilt für die Torsionswinkel  $\angle$ (C12-N1-P1-C1) = 174.7(1)° ([L2ZrCl<sub>3</sub>]) und 177.4(1)° ([L7ZrCl<sub>3</sub>]). Die Unterschiede zwischen den Molekülstrukturen [L2ZrCl<sub>3</sub>] und [L7ZrCl<sub>3</sub>] sind wie bei den entsprechenden Amido-Derivaten marginal und können erneut auf unterschiedliche Packungseffekte zurückgeführt werden. Eine Diskussion der Kristallpackungen soll hier unterbleiben, da es sich in beiden Verbindungen um ein dreidimensionales Raumgitter handelt, in dem schwache Wechselwirkungen in der gesamten Molekülperipherie wirken, wobei allerdings keine intermolekularen Bindungsabstände < 3.7 Å gefunden werden (die Summe der VAN-DER-WAALS-Abstände für Chlor und Kohlenstoff beträgt 3.45 Å).<sup>[161]</sup> Der größere Verdrillungswinkel für [L2ZrCl<sub>3</sub>] gegenüber [L7ZrCl<sub>3</sub>] ist in der Essenz darauf zurückzuführen, dass in [L7ZrCl<sub>3</sub>] die Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen deutlich symmetrischer stattfinden. Insgesamt werden die in Kapitel 4.1.3 getroffenen Aussagen, dass sich die Unterschiede zwischen einem *tert*-butyl-substituierten und einem 1-adamantyl-substituierten Stickstoffatom nur signifikant bemerkbar machen, wenn die Koordinationssphäre des Metallzentrums mit sehr sperrigen Substituenten belegt ist, erneut bestätigt.

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>N*t*Bu.

## 8 Moleküldynamik in Lösung

### 8.1 Koordinations-Dissoziationsgleichgewichte

Die von PETROV charakterisierten CpPN-Alkyle des Scandiums, Yttriums und Lutetiums mit den Liganden **L1** und **L2** zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Resonanzen im Bereich zwischen  $\sim 9\text{--}13\text{ ppm}$ .<sup>[117b]</sup> Ähnliche Verschiebungswerte waren auch für die CpPN-Alkyle der 4. Gruppe zu erwarten. Entgegen dieser Erwartung wurden jedoch für die CpPN-Zirkonium-Alkyle mit verschiedenen Liganden z. T. breite Signale im Bereich zwischen  $-13.5$  und  $10.2\text{ ppm}$  (max. Verschiebungsdifferenz zwischen zwei CpPN-Alkylen mit unterschiedlichem Ligandenregime  $\Delta\delta_{\text{P}} = 23.8\text{ ppm}$  ( $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  vs.  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ) beobachtet. Es wurde postuliert, dass diese großen Verschiebungsdifferenzen, selbst zwischen sehr ähnlich aufgebauten Komplexen wie  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\Delta\delta_{\text{P}} = 21.1\text{ ppm}$ ), darauf zurückzuführen sind, dass der Ligand in Abhängigkeit von seinem Donorvermögen und seiner sterischen Konstitution unterschiedliche Koordinationsmodi des Liganden an das Zirkoniumzentrum begünstigt. Gestützt wird diese Hypothese durch DFT-Rechnungen von BOURISSOU und Mitarbeitern,<sup>[111]</sup> die für die Änderung der freien Enthalpie des Modellkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2\text{NH})\text{ZrCl}_3]$  beim Übergang zwischen der offenen  $\eta^5$ - und der geschlossenen  $\eta^5:\eta^1$ -Konfiguration einen Wert von nur  $\Delta G^\circ \approx 35.2\text{ kJ/mol}$  berechnet haben. Da die hier untersuchten Verbindungen des Typs  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  sowohl über ein elektronenreicheres Metallzentrum als auch durch die sperrigen Neosilyl-Gruppen über eine weitaus gesättigtere Koordinationssphäre verfügen, ist die LEWIS-Acidität gegenüber dem Modellkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2\text{NH})\text{ZrCl}_3]$  signifikant vermindert. Auf dieser Basis ist mit einer deutlich kleineren freien Enthalpiedifferenz  $\ll 35.2\text{ kJ/mol}$  für die Isomerisierung zwischen einer offenen  $\eta^5$  und einer chelatartig geschlossenen  $\eta^5:\eta^1$ -Konfiguration zu rechnen (Schema 22).

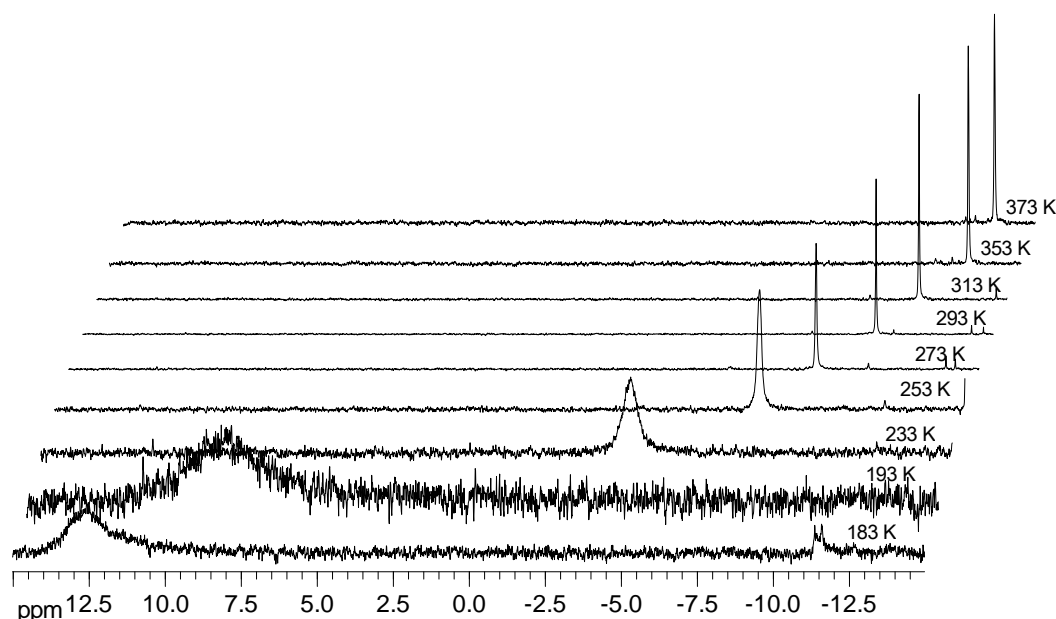


**Schema 22:** Dynamisches Isomerengleichgewicht zwischen der geschlossenen  $\eta^5:\eta^1$ - und der offenen  $\eta^5$ -Konfiguration.

Um die Hypothese eines dynamischen Isomerengleichgewichts, gemäß Schema 22, zu untermauern, wurden für die CpPN-Zirkonium-Alkyle  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit **X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7**)<sup>\*</sup> im Temperaturbereich zwischen etwa  $183\text{--}373\text{ K}$  in  $d^8$ -Toluol VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 31 sind beispielhaft die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren für das CpPN-Zirkonium-Alkyl  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  dargestellt. Aus der Abbildung können bezüglich des postulierten Gleichgewichts zwei relevante Tendenzen festgehalten werden. Zum Einen werden die Signale mit abnehmender

<sup>\*</sup> **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Temperatur deutlich breiter und zum Anderen verändert sich die chemische Verschiebung der Resonanz mit sinkender Temperatur signifikant zu tieferen Feld.



**Abbildung 31:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  bei verschiedenen Temperaturen ( $d^8$ -Toluol, 202.3 MHz).

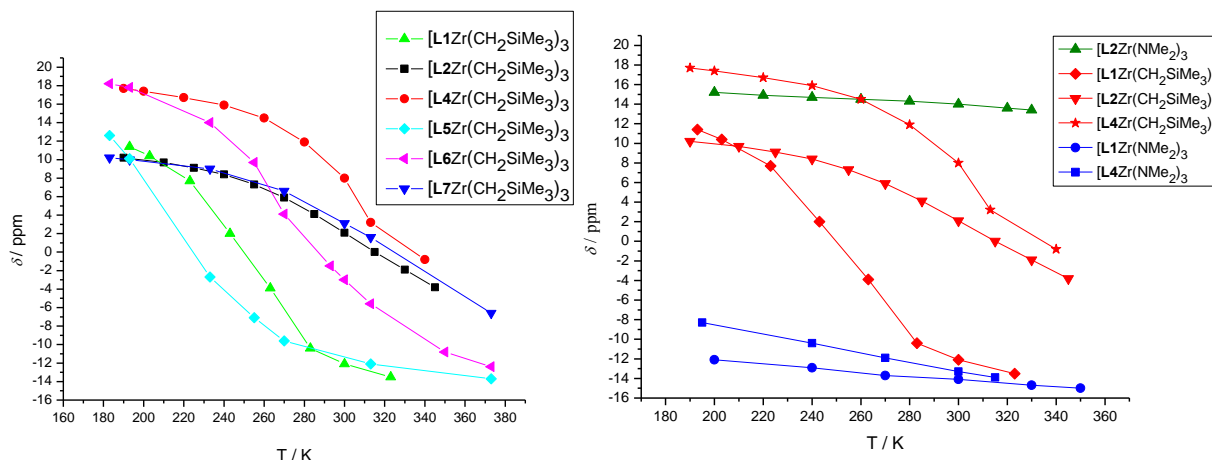
Der Komplex  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  zeigt bei niedrigen Temperaturen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu den anderen Komplexen den größten Verbreiterungseffekt (zu Abbildung 31 analoge Darstellungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen für die Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  finden sich in der eigenen Diplomarbeit). Für  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wird ebenfalls eine signifikante Signalverbreiterung beobachtet, während die Verbreiterung der Signale für die Komplexe mit Methylgruppen am Phosphoratom marginal ist. In Tabelle 19 finden sich die individuell angepassten Temperaturbereiche für die VT-Messungen der verschiedenen CpPN-Zirkonium-Alkyle (abhängig von der Löslichkeit und Stabilität des jeweiligen Komplexes), die Verschiebungen bei der höchsten Temperatur ( $\delta_{\text{max}}$ ) und der niedrigsten Temperatur ( $\delta_{\text{min}}$ ) sowie die zugehörigen Verschiebungsdifferenzen  $\Delta(\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{min}})$ . Wie aus der Tabelle 19 hervorgeht, zeigen alle untersuchten Komplexe eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, die von  $\Delta\delta(T) = 14.0$  bis 30.6 ppm reicht.

**Tabelle 19:** Chemische Verschiebungen der verschiedenen Komplexe bei  $T_{\text{max}}$  und  $T_{\text{min}}$  sowie maximale Verschiebungsdifferenz  $\Delta(\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{min}})$ .\*

Komplex	Temperaturbereich / K	$\delta_{\text{max}}$ / ppm	$\delta_{\text{min}}$ / ppm	$\Delta(\delta_{\text{max}} - \delta_{\text{min}})$ / ppm
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	193-323	-13.5	11.4	24.9
$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	190-340	-0.8	17.7	18.5
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	190-345	-3.8	10.2	14.0
$[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	183-373	-6.6	10.2	16.8
$[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	183-373	-13.7	12.6	26.3
$[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	183-373	-12.4	18.2	30.6

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Dabei werden alle Resonanzen mit sinkender Temperatur signifikant tieffeldverschoben. In Abbildung 32 (links) sind die chemischen Verschiebungen der Resonanzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in Abhängigkeit von der Temperatur und dem betreffenden Komplex graphisch aufgetragen.

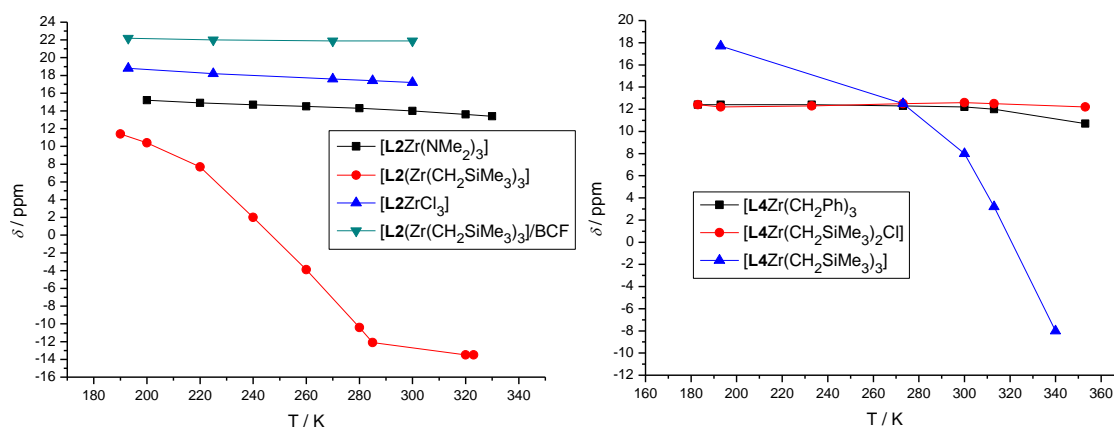


**Abbildung 32:** links: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der *Neosilyl*-Spezies im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $d^8$ -Toluol, 202.3 MHz); rechts: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der *Neosilyl*-CpPN-Komplexe der Liganden L1, L2 und L4 mit den jeweiligen CpPN-Amido-Komplexen.

Die Kurvenverläufe sind alle näherungsweise sigmoidal, wobei die durchlaufenen Verschiebungsdifferenzen über den jeweils gemessenen Temperaturbereich für die Komplexe mit Phenylgruppen am Phosphoratom deutlicher ausgeprägter sind als für die methylsubstituierten Derivate. Der Temperaturkoeffizient  $d\delta/dT$  ist im mittleren Temperaturbereich am größten. Bei niedrigen und hohen Temperaturen wird der Temperaturkoeffizient deutlich kleiner und die Kurven scheinen asymptotisch gegen einen Grenzwert zu laufen, der bei hohen Temperaturen bei einer chemischen Verschiebung von  $< 10$  ppm und bei niedrigen Temperaturen bei einem Grenzwert  $> 10$  ppm zu liegen scheint. Diese Grenzwerte liegen für niedrige Temperaturen, in dem Bereich, der für chelatartig koordinierte, nichtparamagnetische CpPN-Seltenerdmetall-Komplexe gefunden wird ( $\delta \approx 9\text{--}11$  ppm).<sup>[108]</sup> Hingegen liegen die Grenzwerte bei hohen Temperaturen im Verschiebungsbereich von freien Iminophosphoranen.<sup>[258]</sup> Die großen Verschiebungsinkremente in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich durch die Annahme eines dynamischen Isomerengleichgewichts, welches schnell auf der NMR-Zeitskala ist, plausibel deuten. Mit den CpPN-Amido-Spezies, die in Abhängigkeit vom Liganden entweder chelatartig koordiniert sind ( $[\eta^1:\eta^1\text{-L}2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ),\* oder als offene Halbsandwich-Komplexe vorliegen ( $[\eta^5\text{-LXZr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit  $\text{X} = 1, 4$ ) stehen auch Referenzverbindungen auf Zirkoniumbasis zur Verfügung. Die genannten Koordinationsmodi für die Amido-Spezies wurden sowohl im Festkörper als auch in Lösung nachgewiesen (siehe Kapitel 6). Um zu überprüfen, ob die Amido-Spezies auch in einem breiten Temperaturbereich ihren Koordinationsmodus beibehalten und somit gute Vergleichswerte für die CpPN-Alkyl-Spezies zu erhalten, wurden VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der CpPN-Amido-Spezies  $[\text{LXZr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit  $\text{X} = 1, 2$  und  $4$  im Temperaturbereich zwischen 195–350 K aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 (rechts) zusammen mit den Messwerten

\*  $\text{L}1 = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L}2 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L}4 = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L}5 = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L}6 = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L}7 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

der betreffenden Alkyl-Spezies mit den Liganden **L1**, **L2** und **L4** (rot) graphisch aufgetragen. Die Einträge der Amido-Komplexe mit den Liganden **L1** und **L2** zeigen eine geringe Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen:  $\Delta\delta = 2.9$  ppm ( $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und 1.8 ppm in ( $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ). Nur die Verschiebungsdifferenz für die Amido-Spezies mit dem Liganden **L4** ist etwas größer als es für normale temperaturabhängige *Shifts* im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum üblicherweise erwartet wird:  $\Delta\delta = 6.7$  ppm ( $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ).<sup>[259]</sup> Dieser experimentelle Befund könnte ebenfalls auf eine dynamische Isomerisierung unter Veränderung des Koordinationsmodus des CpPN-Liganden hindeuten. Auch eine ausgeprägte, temperaturabhängige Veränderung der Konformerpopulationen um die formale P=N-Bindung könnte einen kleinen Beitrag zur Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung beisteuern.<sup>[260]</sup> Wie aus der Abbildung 32 (rechts) hervorgeht liegt das Verschiebungsintervall der CpPN-Alkyl-Derivate genau zwischen den Grenzwerten, die bei niedrigen Temperaturen durch die Einträge des geschlossenen  $\eta^1:\eta^1$ -Amido-Komplexes (**L2**, grün) und bei hohen Temperaturen durch die Einträge für die nicht-chelatisierten Amido-Komplexe **L1** und **L4** begrenzt werden (blau). Um auch Vergleichswerte für CpPN-Komplexe zu haben, in denen der CpPN-Ligand  $\eta^5:\eta^1$  an das Metallzentrum gebunden ist, wurden zudem VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen in einem Temperaturbereich zwischen ca. 190-310 K (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) für die Komplexe  $[\text{L2ZrCl}_3]$  (blau) und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]/\text{BCF}$  (cyan) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 (links) graphisch aufgetragen und den Einträgen der neutralen Alkyl- (rot) und Amido-Spezies (schwarz) mit dem Liganden **L2** gegenübergestellt. Der Chlorido-Komplex und die kationische Spezies zeigen erwartungsgemäß nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ( $\Delta\delta = 1.6$  ppm für den Chlorido-Komplexes und 0.3 ppm für die kationische Spezies). Dabei handelt es sich um gängige temperaturabhängige *Shifts*.<sup>[259]</sup> Im Kontrast dazu steht die bereits erwähnte Veränderung der chemischen Verschiebung der Alkyl-Spezies mit dem Liganden **L2**\* ( $\Delta\delta(T) = 14.0$  ppm).



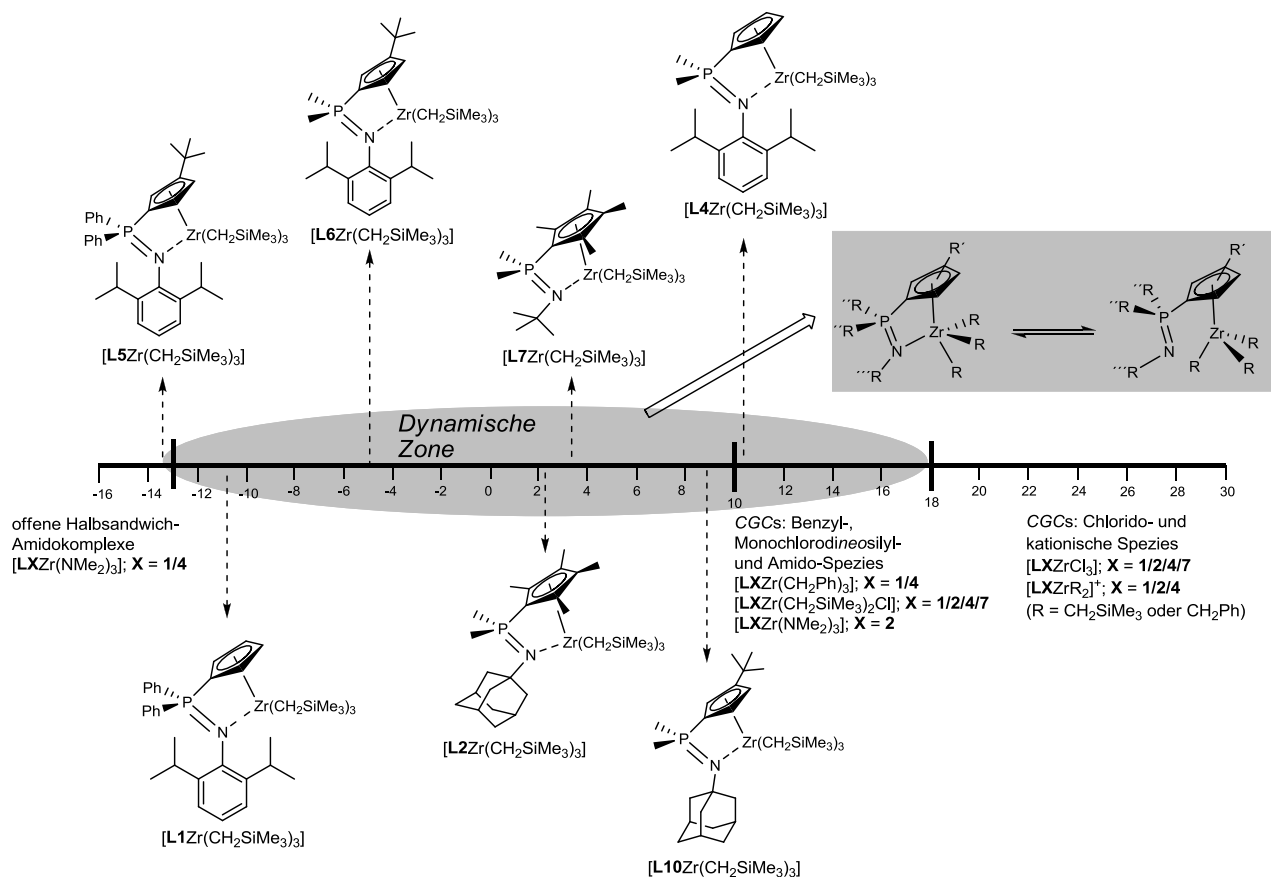
**Abbildung 33:** links: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_p$  der Signale der Alkyl-, Amido-, Chlorido- und kationischen Spezies mit dem Liganden **L2** ( $d^8$ -Toluol für Amido- und Alkylspezies,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  für Chlorido- und kationische Spezies, 202.3 MHz); rechts: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_p$  der Signale der Benzyl-, Neosilyl- und Monochlorido(bis)neosilyl-Spezies mit dem Liganden **L4** ( $d^8$ -Toluol, 202.3 MHz).

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L5** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Um die Reihe zu komplettieren und den Grenzbereich für die Verschiebungswerte von geschlossenen CpPN-Alkyl-Spezies noch besser eingrenzen zu können, wurden auch Benzyl- und Monochloridodineosilyl-Spezies VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Da das Zirkoniumzentrum in diesen Komplexen ebenfalls von recht sperrigen Substituenten mit recht guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften flankiert ist, war es interessant der Frage nachzugehen, ob diese Komplexe selbst an dynamischen Prozessen unter Veränderung der Koordinationsmodi beteiligt sind. Da die Benzyl-Spezies mit dem Liganden **L2** synthetisch nicht zugänglich war, wurde hier der Vergleich anhand von Verbindungen mit dem Liganden **L4** durchgeführt (Abbildung 33, rechts). Die graphische Auftragung der aus den temperaturabhängigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen erhaltenen chemischen Verschiebungen im Temperaturbereich zwischen ca. 190–350 K zeigt, dass die Benzyl- (schwarze Einträge) und Monochloridodineosilyl-Spezies (rote Einträge) keine vergleichbare Dynamik wie die Trineosilyle zeigen ( $\Delta\delta = 1.7$  ppm für die Benzylspezies und 0.1 ppm für die Monochlorido(bis)neosilyl-Spezies). Beide Komplexe scheinen somit über ein ausreichend LEWIS-acides Metallzentrum zu verfügen, um die Öffnung der Zr-N-Bindung zu unterbinden. Im Falle der Monochloridodineosilyle ist dies eine klare Folge des relativ kleinen und elektronegativen Chloratoms, wohingegen die Tribenzyle davon profitieren, dass der Benzyl- im Vergleich zum Neosilyl-Substituenten sterisch weniger anspruchsvoll ist und eine höhere Gruppenelektronegativität besitzt.

Als Resultat der VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen lässt sich festhalten, dass nur die CpPN-Zirkonium-Derivate mit drei Neosilyl-Substituenten eine starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung zeigen. Paramagnetische Eigenschaften der vermessenen Zirkonium-Komplexe konnten bereits in der eigenen Diplomarbeit als Ursache für die starke Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen ausgeschlossen werden, da bei magnetischen Suszeptibilitätmessungen nur ein äußerst geringer Paramagnetismus, vergleichbar mit der von gängigen diamagnetischen Lösungsmitteln, gefunden wurde.<sup>[118]</sup> Diese großen Verschiebungs-Inkrementen in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich gut durch die Annahme eines auf der NMR-Zeitskala schnellen Koordinations-Dissoziationsgleichgewichtes des verlinkten Phosphazen-Donors verstehen. Der temperaturabhängige *Shift* im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum basiert demnach darauf, dass die Koaleszenztemperatur für das Gleichgewicht der offenen (KZ = 6 für das Zirkoniumatom) mit der geschlossenen Form (KZ = 7 für das Zirkoniumatom) unterhalb des Messbereichs (< 183 K) liegt. Aus diesem Grund werden nur gemittelte Signale erhalten, welche in Abhängigkeit von der Lage des chemischen Gleichgewichts, ihre chemische Verschiebung verändern. Der teilweise S-förmige Kurvenverlauf ergibt sich dadurch, dass bei bestimmten Temperaturen das Gleichgewicht fast ausschließlich auf einer Seite liegt und sich dadurch der Graph einem Grenzwert der Verschiebung annähert. Während intermolekulare Reaktionen<sup>[261]</sup> und bestimmte Konformerengleichgewichte<sup>[262]</sup> bei RT auf der NMR-Zeitskala oft gut aufgelöst werden können, wäre es möglich, dass der intramolekulare Charakter des Gleichgewichts eine schnelle Gleichgewichtseinstellung bewirkt und die niedrige Koaleszenztemperatur begründet. Ähnliche Kurvenverläufe werden bei der dynamischen E/Z-Isomerisierung von Aminoiminophosphinen erhalten.<sup>[263]</sup> Ein starker temperaturabhängiger NMR-*Shift* im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sowie die Abweichung von linearen Kurvenverläufen werden hier als Indikatoren für ein dynamisches Isomerengleichgewicht aufgeführt. In

Abbildung 34 sind die Resultate nochmals zusammenfassend in anschaulicher Form dargestellt.



**Abbildung 34:** Zusammenfassende graphische Darstellung der Verschiebungsbereiche der verschiedenen Klassen von CpPN-Komplexen sowie der einzelnen CpPN-Alkyle bei RT; grau unterlegt ist der dynamische Bereich, in dem je nach Gleichgewichtslage verschiedene Anteile der offenen Halbsandwich- oder CGC-Alkyl-Spezies vorliegen; der Komplex  $[L10Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  wurde nicht VT- $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch untersucht, da die Verbindung nicht hochrein erhalten werden konnte.

Die CpPN-Zirkonium-Alkyle zeigen bei RT chemische Verschiebungen im Bereich zwischen ca. -13 bis +11 ppm und werden zu hohem Feld durch die Halbsandwich-Komplexe ohne Koordination der Phosphazenen-Einheit sowie bei tiefem Feld durch CpPN-CGCs (Benzyl- und Monochloridodineosilyl-Komplexe sowie der  $\eta^1:\eta^1$ -koordinierten Amido-Spezies mit dem Liganden  $L2^*$ ) eingegrenzt. Sie zeigen eine stark temperaturabhängige chemische Verschiebung, die je nach Ligand im Bereich zwischen -13 und +18 ppm variiert. Bei der Annäherung an die Grenzbereiche der  $\delta_P$ -Werte für Halbsandwich-Komplexe bzw. CGCs ist davon auszugehen, dass die Gleichgewichtslage sehr stark auf der jeweiligen Seite liegt, was durch das Abknicken der sigmoidalen Kurven in Abbildung 32 (links) bestätigt wird. Aus Abbildung 34 wird klar ersichtlich, dass die chemischen Verschiebungswerte im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ein gut geeignetes Kriterium darstellen, um Aussagen über die Koordination der Phosphazenen-Donoreinheit von CpPN-Liganden zu machen.

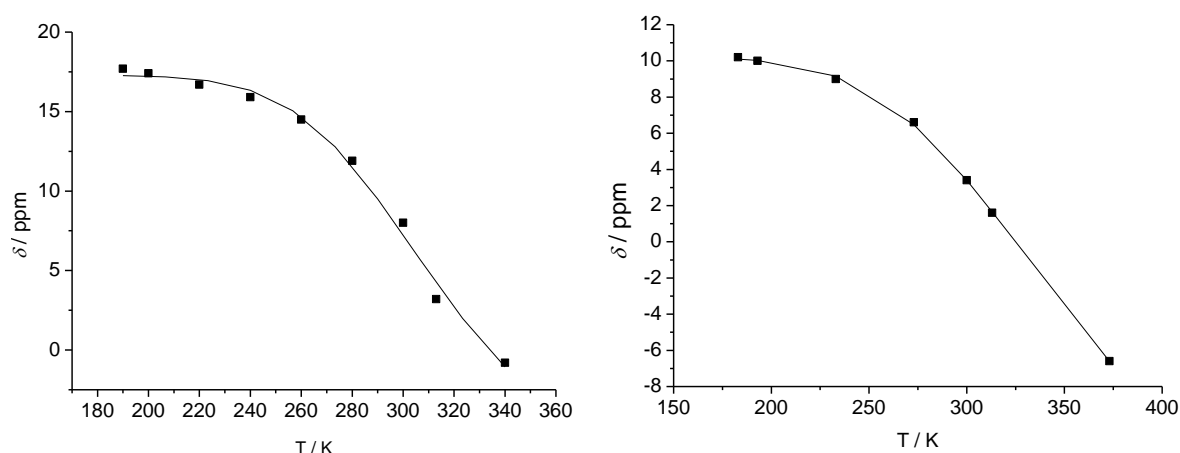
\*  $L1 = C_5H_4PPh_2NDip$ ,  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L4 = C_5H_4PMe_2NDip$ ,  $L5 = Cp^{tBu}PPh_2NDip$ ,  $L6 = Cp^{tBu}PMe_2NDip$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

Auf Basis der in Schema 22 dargestellten Gleichgewichtsreaktion ist es möglich bei Kenntnis der mittleren chemischen Verschiebung bei gegebener Temperatur und der Verschiebungsgrenzwerte für die offene ( $\eta^5$ -koordinierte) bzw. geschlossene ( $\eta^5:\eta^1$ -koordinierte) Spezies, welche durch Extrapolation der sigmoidalen Kurvenverläufe ( $\delta p = F(T)$ ) angenähert werden können, die Standardreaktionsenthalpie und -Entropie für diesen dynamischen Isomerisierungsprozess zu berechnen.<sup>[264]</sup>

$$\delta = \frac{\delta_{close} + \delta_{open} \cdot e^{\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}}{1 + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}}$$

( $\delta$  = chemische Verschiebung bei der Temperatur  $T$ ,  $R$  = universelle Gaskonstante,  $\delta_{open}$  = chemische Verschiebung der offenen Spezies,  $\delta_{close}$  = chemische Verschiebung der geschlossenen Spezies).

Es wurde eine nichtlineare Regressionsanalyse<sup>[265]</sup> durchgeführt, bei der die chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur als Datensatz und die physikalischen Größen  $\delta_{open}$ ,  $\delta_{close}$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  als „Fitparameter“ verwendet wurden. In Abbildung 35 sind zwei Beispiele für die nichtlineare Regressionsanalyse dargestellt (links: Ausgleichsfunktion für den Datensatz von  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]^*$ ; rechts: Ausgleichsfunktion für den Datensatz von  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ).



**Abbildung 35** : links: nichtlineare Regressionsanalyse für  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ; rechts: nichtlineare Regressionsanalyse für  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ .

Die erhaltenen Ergebnisse für die berechneten thermodynamischen Parameter sind der Tabelle 20 zu entnehmen. Für alle untersuchten CpPN-Neosilyl-Komplexe ist der geschlossene CGC enthalpisch begünstigt ( $\Delta H = 15.8$  bis  $29.2$  kJ/mol), während der Halbsandwich-Komplex ohne Koordination des verlinkten Phosphazens-Donors entropisch bevorzugt ist. Die Werte für die freien Enthalpien  $\Delta G = -5.9$  bis  $4.4$  kJ/mol zeigen, dass die Präferenz für oder wider einer Koordination des Phosphazens nur gering ausgeprägt ist und stehen im Einklang mit einer zu niedrigen Aktivierungsbarriere, um diesen Prozess auf der NMR-Zeitskala aufzulösen.

\*  $L1 = C_5H_4PPh_2NDip$ ,  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L4 = C_5H_4PMe_2NDip$ ,  $L5 = Cp^{tBu}PPh_2NDip$ ,  $L6 = Cp^{tBu}PMe_2NDip$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

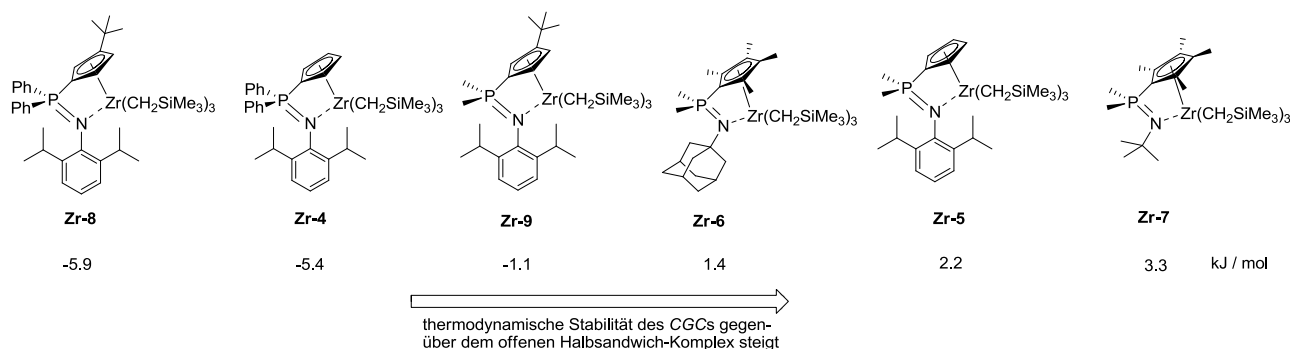


**Tabelle 20:** Thermodynamische Parameter des dynamischen Koordinations-Dissoziationsgleichgewichtes des verlinkten Phosphazenen-Donors (von der geschlossenen zur offenen Konfiguration).

Verbindung	$\delta_{\text{open}}$	$\delta_{\text{close}}$	$\Delta H$ / kJ/mol	$\Delta S$ / J/molK	$\Delta G$ / kJ/mol <sup>a</sup>
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-15.4 ± 1.7	11.2 ± 0.9	29.2 ± 8.8	116.1 ± 35.5	-5.4 ± 19.4
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-17.2 ± 1.8	10.3 ± 0.1	17.4 ± 0.8	50.9 ± 8.3	2.2 ± 3.3
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-8.9 ± 5.2	17.3 ± 0.5	28.1 ± 7.9	89.6 ± 28.5	1.4 ± 16.3
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-21.2 ± 3.6	10.2 ± 0.1	18.2 ± 1.4	50.0 ± 5.8	3.3 ± 3.1
[L5Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-14.4 ± 0.2	17.9 ± 0.8	15.8 ± 0.8	72.3 ± 3.2	-5.9 ± 1.8
[L6Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-15.8 ± 0.2	18.4 ± 0.1	21.2 ± 0.4	74.9 ± 1.5	-1.1 ± 0.9

Als Fehler sind die Standardabweichungen der nichtlinearen Regressionsanalyse bzw. die daraus durch Fehlerfortpflanzung berechneten Werte angegeben.  $\Delta G$  wurde aus  $\Delta H$  und  $\Delta S$  bei 298 K berechnet.

Tendenziell ergibt sich in Abhängigkeit vom Ligandenregime die folgende Reihenfolge in Richtung bevorzugter Bildung des entsprechenden CGCs:

**Abbildung 36:** Abhängigkeit des Koordinations-Dissoziationsgleichgewichtes vom Ligandenregime (angegeben sind die  $\Delta G$ -Werte für das Gleichgewicht in Schema 22; Berechnung siehe Tabelle 20).

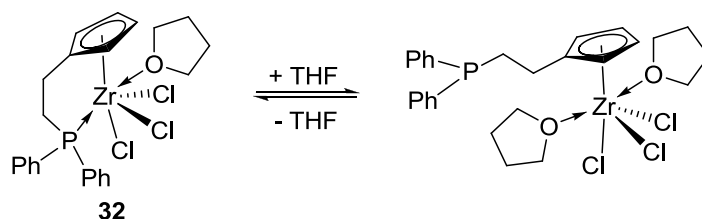
Für die Komplexe [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],\* [L5Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L6Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ist der offene Halbsandwich-Komplex bei RT geringfügig bevorzugt, hingegen für die Komplexe [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] der entsprechende CGC. Es zeigt sich demnach, dass die Substituenten am Phosphoratom eine wesentliche Rolle bei der Bevorzugung eines der beiden Struktur motive spielen, wobei mit zunehmendem Elektronendonatorvermögen in der Reihe Ph < Me die Bildung von CGCs begünstigt wird. Die beiden Komplexe mit Phenylgruppen am Phosphoratom ([L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L5Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]) zeigen mit Abstand die größte Präferenz für die offene Halbsandwich-Form. Die im Vergleich zu den anderen Komplexen erhaltenen relativ hohen Aktivierungsbarrieren erklären auch, warum bei den Komplexen [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L5Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], im Gegensatz zu den anderen Komplexen, bereits eine signifikante Bandenverbreiterung der Resonanzen bei niedrigen Temperaturen zu beobachten war. Werden nur die Komplexe mit Dip-Substituenten am Stickstoffatom verglichen, dann lässt sich der deutliche Trend erkennen, dass die Bildung des CGCs in der Reihe [L5Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] < [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] < [L6Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] < [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit abnehmendem Donorvermögen des Cp-Rings Cp<sup>tBu</sup> < C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> zunimmt. Je geringer das

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>tBu</sup>PM<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu.

Donorvermögen des Cp-Rings ist, desto LEWIS-acider ist das entsprechende Zirkoniumzentrum, was in einer höheren Affinität zum Phosphazenen-Stickstoffatom resultiert. Für die Komplexe  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wird dennoch bevorzugt der CGC gebildet, da die Ad- bzw. *t*Bu-Substituenten am Stickstoffatom dessen Elektronendonatorvermögen deutlich erhöhen.

Neben VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen wurden für die Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  auch VT- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen im Bereich zwischen 195-350 K durchgeführt.<sup>[118]</sup> Erwartungsgemäß wurde in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren weder eine Signal-Dekoaleszenz erreicht noch wurden bandenverbreitende Effekte beobachtet. Da der Verschiebungsbereich bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie im Vergleich zur  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie viel kleiner ist, wurden auch keine signifikanten *Shifts* der Resonanzen beobachtet. Unter der Prämisse, dass für nichtacide Protonen temperaturabhängige Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bis zu etwa 0.2 ppm/100°C als üblich zu bezeichnen sind,<sup>[266]</sup> wurden nur für die  $\text{PMe}_2$ -Gruppen der Komplexe  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  signifikante Verschiebungsdifferenzen gefunden (0.81 ppm für  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (Temperaturintervall von 200-340 K) und 0.57 ppm für  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (Temperaturintervall von 210-350 K). Um diese *Shifts* besser einordnen und vergleichen zu können, wurden zudem VT- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen mit den zu  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  analog aufgebauten Amido-Spezies durchgeführt.<sup>[118]</sup> Auch bei diesen Komplexen war der temperaturabhängige *Shift* der Resonanzen für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen am stärksten ausgeprägt, wobei dieser im Falle von  $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  0.55 ppm (195-345 K) und für  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  0.46 ppm (200-340 K) betrug. Die  $\Delta\delta$ -Werte für die  $\text{PMe}_2$ -Resonanzen sind somit vergleichbar zu denjenigen, welche bei den Alkyl-Spezies gefunden wurden, was ein starkes Indiz dafür ist, dass dynamische Prozesse nicht ursächlich für diesen temperaturabhängigen *Shift* der Resonanz sind.

KRUT'KO<sup>[267]</sup> *et al.* fanden bei Untersuchungen mit (2-Diphenylphosphinoethyl)-cyclopentadienyl-Komplexen **32**, dass diese in THF ebenfalls einem dynamischem Gleichgewicht unterliegen, bei dem der mit dem Cp-Ring verbrückte Phosphin-Ligand gegen ein THF-Molekül ausgetauscht wird. Dieser Prozess ist bei -30°C langsam auf der NMR-Zeitskala. Für die geschlossene bzw. offene Form werden Verschiebungsdifferenzen von  $\Delta\delta = 20.7$  ppm erhalten. Dieses bei einem CGC mit verlängerter *ansa*-Funktion beobachtete Gleichgewicht zeigt, dass das Lösungsmittel Einfluss auf solche Koordinations-Dissoziations-Prozesse nehmen kann.



**Abbildung 37:** Beeinflussung des Koordinations-Dissoziations-Gleichgewichts durch ein koordinierendes Lösungsmittel.<sup>[267]</sup>

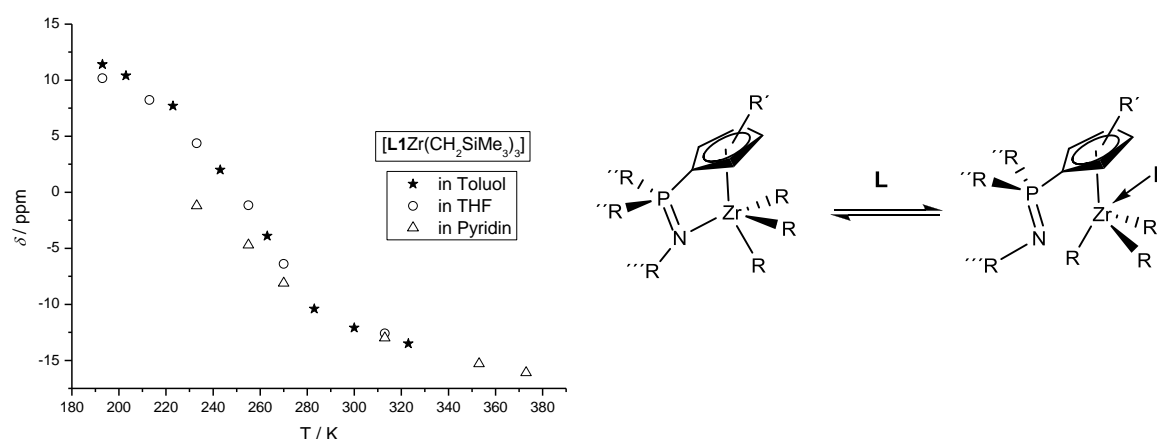
\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Um zu überprüfen, ob ein koordinierendes Lösungsmittel auch Einfluss auf das Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht im Falle der CpPN-Alkyl-Spezies nimmt, wurden die Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  zunächst bei RT in Pyridin, Et<sub>2</sub>O und THF vermessen (Tabelle 21). Hierbei zeigte sich, dass Et<sub>2</sub>O und Pyridin so gut wie keinen Einfluss auf den Verschiebungswert besitzen ( $\Delta(\text{Et}_2\text{O}) = 0.2\text{--}2.3\text{ ppm}$ ,  $\Delta(\text{Py}) = 0\text{ ppm}$ ;  $\Delta = \delta(\text{C}_6\text{D}_6) - \delta(\text{LM})$ ), wohingegen in THF deutlich größere Verschiebungsdifferenzen gefunden werden ( $\Delta(\text{THF}) = 2.1\text{--}7.4\text{ ppm}$ ).

**Tabelle 21:** Einfluss koordinierender Lösungsmittel auf die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung (in ppm) der Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  bei RT.

	$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$	$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	-10.9	10.2	2.1
Et <sub>2</sub> O	-9.0	12.5	1.9
d <sup>8</sup> -THF	-8.8	17.6	7.7
d <sup>5</sup> -Pyridin	-10.9	10.2	2.1

Allerdings wäre bei einer Beeinflussung des Koordinations-Dissoziations-Gleichgewichtes durch das koordinierende Lösungsmittel ein *Shift* zu höherem Feld zu erwarten gewesen, einhergehend mit einem größeren relativen Anteil des offenen Isomers. Dass genau das Gegenteil gefunden wurde, ist ein Indiz dafür, dass es sich hier um einen normalen Solvenseffekt handelt und keine signifikante Beeinflussung des Gleichgewichts stattfindet. Um zu belegen, dass es sich um einen reinen Solvenseffekt handelt, wurden repräsentativ für den Komplex  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  jeweils in d<sup>8</sup>-THF (193–313 K) und d<sup>5</sup>-Py (230–373 K) VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen vorgenommen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 38 (links) graphisch dargestellt.



**Abbildung 38:** links: Ergebnisse der VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie für den Komplex  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  in verschiedenen Lösungsmitteln; rechts: Möglicher Einfluss eines koordinierenden Lösungsmittels auf das Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Aus der graphischen Auftragung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel ist deutlich zu erkennen, dass die untersuchten Lösungsmittel THF und Pyridin keinen signifikanten Einfluss auf das Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht der Zr-N-Bindung ausüben. Die Messwerte zeigen oberhalb von 260 K so gut wie keine Abweichung und für THF setzt sich dieser Trend auch bis 200 K weiter fort. Die erhaltenen Verschiebungswerte in der pyridinischen Lösung im Bereich von 230-260 K zeigen eine geringe Divergenz zu den Einträgen für Toluol und THF als Lösungsmittel. Allerdings ist unter Berücksichtigung des gesamten Kurvenverlaufs eher anzunehmen, dass die Viskositätserhöhung des Pyridins in diesem Temperaturbereich Einfluss nehmen könnte.<sup>[268]</sup> Dies zeigt sich in einer zunehmenden Verbreiterung der Resonanz bei Annäherung an den Schmelzpunkt des Pyridins (Smp. = 231 K).<sup>[269]</sup>

## 8.2 Pseudorotation

In den CpPN-Komplexen des Typs [(CpPN)ZrR<sub>2</sub>R<sub>2</sub>,] (R = R<sub>2</sub>, = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ph, NMe<sub>2</sub>; R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> ≠ R<sub>2</sub>, = Cl) wurden über Kristallstrukturanalyse verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder um das Zirkoniumzentrum gefunden. Charakteristisch für diese Koordinationsgeometrie ist das Vorliegen zweier ausgezeichneten Positionen. Dabei können die Substituenten Positionen in der Äquatorialebene oder an den Spitzen der Bipyramide einnehmen (axial). Eine starre trigonal-bipyramidale Konfiguration würde sich im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dadurch zu erkennen geben, dass verschiedene Resonanzen für die Gruppen in äquatorialer und axialer Position erhalten werden. Da aber eine solche Unterscheidung in keinem der genannten Komplextypen beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass auf der NMR-Zeitskala schnell fluktuierende Umlagerungsprozesse stattfinden, die zu einem Positionswechsel zwischen axial und äquatorial gebundenen Substituenten führen. Bei den für die Komplexe [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],\* [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] durchgeführten VT-<sup>1</sup>H-NMR-Messungen wurde auch bei sehr niedrigen Temperaturen keine Verbreiterung der Resonanzen für die Methylen-Protonen gefunden, was deutlich macht, dass die Aktivierungsbarrieren für diesen Prozess sehr niedrig sein müssen. Solche Umlagerungsprozesse sind in der Literatur gut beschrieben und werden als Pseudorotationen bezeichnet. Für trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrien ist der BERRY-Pseudorotationsmechanismus etabliert.<sup>[270]</sup> Aufgrund der chelatartigen Koordination des CpPN-Liganden ist allerdings eine klassische BERRY-Pseudorotation, die über eine quadratisch-pyramidale Zwischenstufe mit L<sub>(apikal)</sub>-M-L<sub>(basal)</sub>-Winkeln von etwa 105° verläuft, keine naheliegende Option. ALVAREZ und LLUNELL haben über theoretischen Berechnungen ermittelt, dass in solchen Fällen alternative Pseudorotationsmechanismen in Betracht gezogen werden müssen.<sup>[271]</sup>

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>t</sup>BuPPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>t</sup>BuPM<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu.

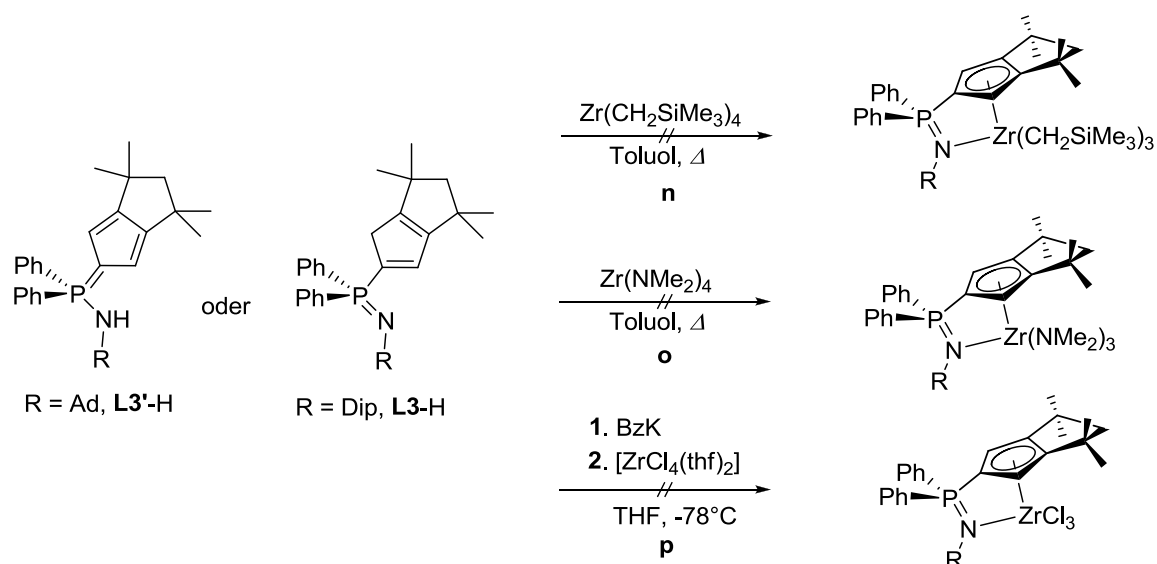
## 9 Sterisch besonders anspruchsvolle CpPN-Zirkonium-Komplexe

Die Darstellung von CpPN-Zirkonium-Komplexen mit sterisch besonders anspruchsvoller Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom ist ein äußerst erstrebenswertes Syntheseziel. Solche Komplexe sollten über eine erhöhte thermische Stabilität verfügen und somit aussichtsreiche Kandidaten für Hochtemperatur-Katalysen darstellen. Weitere präferierte Einsatzgebiete wären die katalytische Hydroaminierung, bei der die Aktivitäten oft mit höherem sterischen Anspruch der eingesetzten Komplexe korrelieren. Zudem könnten Derivatisierungsreaktionen am Metallzentrum in der dem Chelatliganden gegenüberliegenden Hemisphäre durch den erhöhten sterischen Anspruch des CpPN-Liganden von einer höheren Selektivität profitieren. Sterisch besonders anspruchsvolle Komplexe können prinzipiell durch Erhöhung des sterischen Anspruchs des stickstoffgebundenen Substituenten oder durch Ausweitung der Cp-Einheit erreicht werden. Dabei ist letztere Methode zu bevorzugen, da sie sich unmittelbarer auf das Zirkoniumzentrum auswirkt, stärker einer möglichen Dimerisierung entgegenwirkt und zudem das Koordinationsvermögen des Chelatliganden durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Cp-Einheit nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Ein Ligandenregime mit besonders hohem sterischen Anspruch an der Cp-Einheit sind Cp<sup>TM</sup>-basierte Ligandensysteme. Die bisher mit diesem Liganden gelungenen Komplexsynthesen in der verwandten Seltenerdmetallchemie<sup>[117]</sup> basieren in der Regel auf einer kombinierten Strategie aus Alkaneliminierung und Salzmetathese, deren Initialisierungsschritt die Präkoordination des CpPN-Liganden an ein Seltenerdmetallhalogenid darstellt. Für kleinere Seltenerdmetalle gelang auch die Darstellung über die direkte Alkaneliminierungsrouten unter Verwendung von *Neosilyl*-Vorläufern.

### 9.1 Scheitern der klassischen Syntheserouten

Bereits in der eigenen Diplomarbeit<sup>[118]</sup> wurden die beiden für CpPN-Komplexe der 4. Gruppe wohl etablierten Syntheserouten der Alkan- und Amineliminierung mit beiden Cp<sup>TM</sup>-basierten Ligandensystemen getestet (Routen **n** und **o**, Schema 23). Bei den betreffenden Umsetzungen des Liganden **L3**-H\* konnten weder mit Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.2 eq, Toluol, 80°C, 24 h) noch mit Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (THF, 50°C, 3 d) Reaktionsumsätze beobachtet werden. Der Ligand **L3'**-H zeigte gegenüber Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bei Raumtemperatur in THF ebenfalls keinerlei Reaktivität. Nach dreitägigem Erhitzen bei 60°C wurde der Ligand zu etwa 50% umgesetzt, wobei allerdings kein präferiertes Reaktionsprodukt gebildet wurde (5 neue Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum). Mit Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wurde in Toluol auch nur eine sehr langsame Reaktion beobachtet (RT, 16 h: ein neues Signal bei  $\delta_P = 13.7$  ppm, Integralanteil 17%). Die Anwendung von härteren Reaktionsbedingungen führte zu einem unselektiven Reaktionsverlauf.

\* **L3** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip; **L3'** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd.



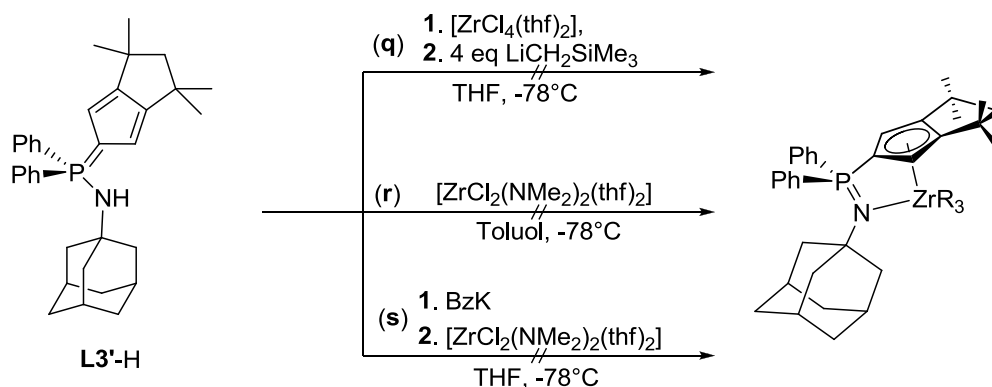
**Schema 23:** Versuchte klassische Syntheserouten zur Darstellung von CpPN-Komplexen mit den Cp<sup>TM</sup>-basierten Ligandensystemen: (**n**) Alkaneliminierung, (**o**) Amineliminierung, (**p**) Salzmetathese.

Die Erprobung der klassischen Salzmetatheseroute (**p**) war naheliegend, da die Cp<sup>TM</sup>-basierten Ligandensysteme aufgrund ihres höheren sterischen Anspruch im Vergleich zu den anderen CpPN-Liganden weniger zur Bildung von *at*-Komplexen oder *spiro*-Verbindungen neigen sollten. Dazu wurde das Kaliumsalz des Liganden **L3'**\* isoliert und bei -78°C langsam zu einer Lösung von [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] in THF gegeben. Nach dem Erwärmen auf RT wurde allerdings mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ein unselektiver Reaktionsverlauf festgestellt ( $\delta_P$  = 17.1 (20%), 22.3 (20%), 38.4 (59%) ppm; THF).

## 9.2 Erprobung neuer Syntheserouten

Die Reaktionen beider Liganden (**L3-H** und **L3'-H**) mit homoleptischen Alkyl- und Amido-Zirkoniumverbindungen sind offenbar kinetisch zu sehr gehemmt, um eine Reaktion unter milden Bedingungen zu ermöglichen. Dies zeigt sich z. B. darin, dass der Ligand **L3'-H**, trotz seiner geringeren thermodynamischen Acidität im Vergleich zu **L3-H** (vgl. Abschnitt CpPN-Aluminium-Komplexe, Kapitel 3), gegenüber den homoleptischen Zirkonium-Präkursoren dennoch eine höhere Reaktivität aufweist. Aus diesem Grund wurde zunächst in die Erprobung von Reaktionen investiert, bei denen der Ligand **L3'-H** durch Präkoordination an einen LEWIS-sauren Zirkonium-Präkursor acidifiziert werden sollte, um auf diese Weise eine Deprotonierung zu erleichtern (**q**, Schema 24). Es zeigte sich allerdings, dass wie in Kapitel 3 bereits berichtet wurde, der Präkoordinationsschritt auch bei Verwendung des Liganden **L3'-H** unselektiv verläuft. So wurden nach Zugabe von **L3'-H** zu [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] in THF bei -78°C nach dem Aufwärmen auf RT drei neue Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum detektiert ( $\delta_P$  = 22.4 (39%), 37.0 (13%), 38.6 (48%) ppm; THF). Die anschließende Deprotonierung und Alkylierung mit 4 eq LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (THF, -78°C) führte in der Folge ebenfalls zu einer Produktmischung ( $\delta_P$  = 6.3 (58%), 6.6 (42%) ppm), aus der sich keine Reinsubstanz isolieren ließ.

\* **L3** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip; **L3'** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd.



**Schema 24:** Versuchte Syntheserouten zur Darstellung von CpPN-Komplexen mit dem Liganden **L3'**.

Eine alternative Synthesestrategie basiert auf der Umsetzung mit Zirkonium-Präkursoren, die über eine erhöhte kinetische Basizität verfügen. Dabei handelt es sich z. B. um Verbindungen, bei denen eine oder mehrere Amido- oder Alkylgruppen gegen Chlorido-Gruppen substituiert wurden (allgemein  $\text{ZrR}_x\text{Cl}_{4-x}$  mit  $\text{R}$  = Alkyl- oder Amido-Gruppe). Dadurch wird zwar die thermodynamische Basizität vermindert, aber durch den deutlich geringeren sterischen Anspruch und die höhere Elektronegativität des Chloridions werden Deprotonierungsreaktionen, die kinetisch kontrolliert ablaufen, i. d. R. begünstigt. In der Tat fand bei der versuchten Umsetzung von **L3'-H**\* mit  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  in Toluol (**r**, Schema 24) bereits bei RT eine Reaktion statt. So wurden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zwei neue Signale beobachtet ( $\delta_{\text{P}} = 5.4$  (37%),  $6.0$  (63%) ppm), während das Ligandensignal nicht mehr detektiert werden konnte. Jedoch gelang es auch in diesem Fall nicht, eine der beiden Reaktionsprodukte durch geeignete Aufreinigungsmethoden aus der Mischung zu isolieren.

Sowohl die Syntheseroute *via* Präkoordination als auch die Umsetzung mit  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  ermöglichten die Umsetzung des Liganden **L3'-H** unter milden Bedingungen. In beiden Fällen wurde mit etwa 60%iger Selektivität eine Spezies generiert, die mit  $\delta_{\text{P}} = 6.0$ - $6.3$  ppm eine Resonanz in dem Bereich aufwies, die für einen neutralen CpPN-Alkyl- bzw. Amido-Komplex erwartet werden konnte. Jedoch scheiterte es an approbaten Aufreinigungsmethoden, da sowohl Haupt- als auch Nebenprodukte in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, auch bei niedrigen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ ), sehr gut löslich waren. Eine zielführende Synthesestrategie sollte demnach auf einer Erhöhung der Selektivität bei der Umsetzung beruhen, um somit potentielle Probleme bei der schwierigen Aufreinigung dieser lipophilen Substanzgemische zu vermeiden.

Die Verbindung  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  sollte neben seiner Eignung als Deprotonierungsreagenz auch einen gut geeigneten Präkursor für salzmetathetische Umsetzungen darstellen. Durch die Dimethylamido-Substituenten ist das Zirkoniumzentrum sowohl sterisch als auch elektronisch in seiner Reaktivität deutlich abgeschwächt, was sich positiv auf die Selektivität von Salzmetathesen auswirken könnte. Bei der Umsetzung von

\* **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ; **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ .

$[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  mit dem Kaliumsalz des Liganden **L3'**-H (**s**, Schema 24; THF,  $-78^\circ\text{C}$ ) wurde jedoch bei der Reaktionskontrolle nur eine Resonanz für den einfach protonierten Liganden **L3'**-H ( $\delta_{\text{P}} = 16.3$  ppm; THF) detektiert. Es ist somit davon auszugehen, dass das Kaliumsalz des Liganden **L3'**-H ausreichend basisch ist, um an den Zirkonium-Präkursor koordiniertes THF zu deprotonieren.<sup>[272]</sup>

### 9.3 Transmetallierung

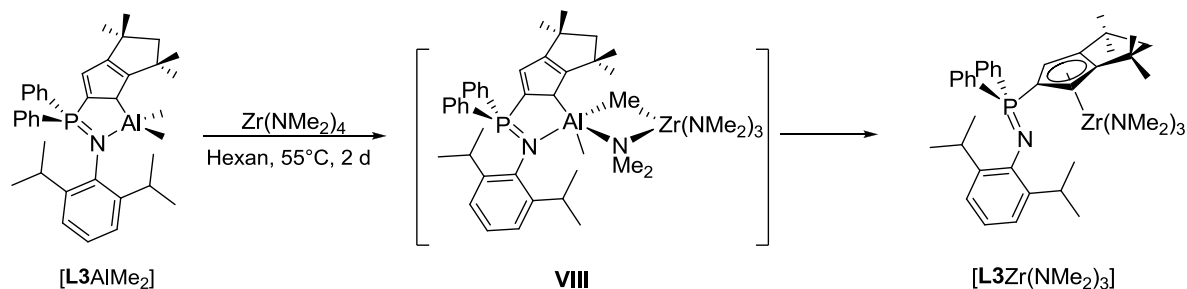
Die klassischen Synthesemethoden scheinen für die Darstellung von CpPN-Komplexen mit  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -basierten Liganden nur wenig geeignet zu sein. Während salzmetathetische Umsetzungen zu unselektiven Reaktionen führen, mangelt es homoleptischen Amiden und Alkylen des Zirkoniums an der nötigen kinetischen Reaktivität. Gemischtsubstituierte Verbindungen ermöglichen, genauso wie die Syntheseroute über Präkoordination des Liganden an das Zirkoniumatom, eine Umsetzung des Liganden unter milden Bedingungen. Allerdings sind die erzielten Selektivitäten nicht ausreichend, um auf diese Weise die gewünschten Zielverbindungen zu isolieren. Auf der Suche nach einer selektiveren Reaktion wurde nach adaptierbaren Syntheserouten in der analogen Metallocen-Chemie Ausschau gehalten. Eine Reaktion, die i. d. R. von einer sehr hohen Selektivität profitiert, aber nur in Einzelfällen in der Metallocen-Chemie der 4. Gruppe eingesetzt wurde, ist der Cp-Transfer von Aluminium-Komplexen auf Zirkonium-Amide unter Freisetzung von  $\text{Al}_2\text{Me}_4(\mu\text{-NMe}_2)_2$ .<sup>[273]</sup> Da mit den Aluminium-Komplexen der Liganden **L3**\* und **L3'** die entsprechenden Ausgangsverbindungen vorhanden waren (siehe Abschnitt CpPN-Aluminium-Komplexe, Kapitel 3) stellte diese Synthesemethode einen sehr interessanten Ansatz dar.

Für die Umsetzung wurde zunächst der Komplex  $[\text{L3AlMe}_2]$  verwendet. Die Aluminium-Verbindung wurde in Hexan vorgelegt und bei  $-78^\circ\text{C}$  1.15 eq  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  zugegeben. Nach dem Erwärmen auf RT wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch insgesamt drei Signale detektiert:  $\delta_{\text{P}} = 6.6$  (36%), 21.3 (22%), 22.2 (42%,  $[\text{L3AlMe}_2]$ ) ppm. Aufgrund des unvollständigen Umsatzes des Aluminium-Präkursors wurde die Reaktionsmischung auf  $55^\circ\text{C}$  erhitzt und in regelmäßigen Abständen wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen durchgeführt. Dabei zeigte sich eine kontinuierliche Zunahme der Integralanteile der beiden Signale bei 6.6 und 21.3 ppm auf Kosten der Resonanz des eingesetzten Aluminium-Komplexes. Nach 20 h Reaktionszeit betrug das Integralverhältnis 46:21:22. Nach 2 d schließlich lagen die Integrale für das Edukt und das Zwischenprodukt (bei 21.3 ppm) jeweils bei etwa 5% und die Resonanz bei 6.6 ppm bei einem Integralanteil von ca. 90%. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  konnte die zugehörige Verbindung isoliert (Ausbeute 62%) und anschließend eindeutig als die gewünschte Zielverbindung  $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  charakterisiert werden (Schema 25). Als Zwischenprodukt ( $\delta_{\text{P}} = 21.3$  ppm; Hexan) wird die Bildung eines verbrückten dinuklearen Komplexes **VIII** in Betracht gezogen. Die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe der Verbindung  $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{\text{H}} = 2.98$  ppm mit einem Integral von 18 detektiert, das zugehörige Kohlenstoffatom zeigt eine Resonanz bei  $\delta_{\text{C}} = 45.0$  ppm. Die Methylengruppe im gesättigten, annelierten Fünfring

\* **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ; **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ .



erscheint als breites Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 2.18$  ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte keine Resonanz für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom detektiert werden. Eine indirekte Zuordnung über das HMBC-Spektrum war jedoch möglich. Das entsprechende Kreuzsignal bei  $\delta_{\text{C}} = 101.5$  ppm ist beispielsweise im Vergleich zu dem Lutetium-Komplex  $[\text{L3Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^{[117b]}$  mit dem gleichen Ligandensystem um fast 10 ppm zu tieferem Feld verschoben. Somit zeigt sich ein erstes klares Indiz für eine  $\eta^5$ -Koordination des CpPN-Liganden über die Cp-Einheit ohne zusätzliche Koordination des Phosphazenen-Donors (Kriterien siehe Kapitel 6).



**Schema 25:** Transmetallierung des Liganden **L3** von Aluminium auf Zirkonium.

Die Derivatisierung von  $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  zur entsprechenden Trichlorido-Spezies wurde in einer ersten Testreaktion mittels Umsetzung mit 5 eq  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in Hexan durchgeführt. Dabei zeigte sich nach 24-stündigem Rühren bei RT gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse ein hochselektiver und quantitativer Umsatz zu einer Spezies, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 26.1 ppm aufwies. Allerdings waren gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes noch Verunreinigungen zu erkennen und die Trichlorido-Spezies konnte nicht eindeutig charakterisiert werden.

Die analoge Umsetzung des Komplexes  $[\text{L3}^*\text{AlMe}_2]^*$  mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  bedurfte deutlich harscherer Reaktionsbedingungen. Mit einem Überschuss  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (1.5 eq) wurde in Toluol bei  $100^\circ\text{C}$  erst nach 5 d ein annähernd quantitativer Umsatz erreicht (86%). Dabei wurde ein neues Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{\text{P}} = 11.5$  ppm (Toluol) detektiert. Bei den durchgeführten Reaktionskontrollen wurde eine kontinuierliche Zunahme dieser Resonanz auf Kosten der Intensität des Signals des Aluminium-Präkursors beobachtet, ohne dass intermediär ein weiteres Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (vgl. Umsetzung von  $[\text{L3AlMe}_2]$ ) identifiziert werden konnte. Das dargestellte Hauptreaktionsprodukt konnte nicht vollständig von dem Edukt separiert werden und ließ sich ebenfalls nicht zweifelsfrei charakterisieren. So wurden für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 48.5$  und  $48.6$  ppm gefunden. Die betreffende breite Resonanz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ließ sich nur über das HMQC-Spektrum im Bereich von ungefähr 1.58 ppm lokalisieren.

\* **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ; **L3\*** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ .

## 9.4 Kristallographische Charakterisierung

Von der Verbindung  $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  konnten bei  $-30^\circ\text{C}$  aus Hexan-Lösung geeignete Einkristalle für eine kristallographische Charakterisierung gewonnen werden. Relevante Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel finden sich in Tabelle 22, eine Darstellung der Molekülstruktur in Abbildung 39. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.

Das Koordinationspolyeder um das Zirkoniumatom wird am besten durch eine „*three legged piano-stool*“-Geometrie (verzerrtes Tetraeder) beschrieben. Dabei sind die Winkel am Zirkoniumzentrum an welchen der Cp-Ring beteiligt ist größer als der ideale Tetraederwinkel ( $114.6\text{--}122.1^\circ$ ), die entsprechenden Winkel zwischen den Stickstoffatomen hingegen kleiner ( $95.8\text{--}108.1^\circ$ ). Dass der Winkel  $\angle(\text{N2-Zr1-N3})$  mit  $108.1^\circ$  fast den Wert eines idealen Tetraeders erreicht ist einerseits auf die sterische Repulsion zum CpPN-Liganden, aber andererseits auch auf eine spezifische, attraktive Wechselwirkung zwischen an diesen Stickstoffatomen gebundenen Methylgruppen und dem CpPN-Liganden zurückzuführen. So findet eine schwache Wechselwirkung sowohl zwischen dem Phosphazene-Donor und den Methyl-Protonen der einen  $\text{NMe}_2$ -Gruppe ( $d(\text{N1}\cdots\text{C37}) = 3.390(3) \text{ \AA}$ ; vgl. Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien von Stickstoff und Kohlenstoff =  $3.25 \text{ \AA}$ )<sup>[161]</sup> als auch dem Zentroid eines Phenyl-Rings mit der Methylgruppe des zweiten  $\text{NMe}_2$ -Substituenten statt ( $d(\text{C39}\cdots\text{Ph}_{(\text{Zentroid})}) = 3.635(3) \text{ \AA}$ ). Eine unmittelbare Folge der zusätzlichen Wechselwirkung mit der Phosphazeneinheit findet sich in dem niedrigen Torsionswinkel  $\text{C1-P1-N1-C13}$  von  $130.7(2)^\circ$  wieder.

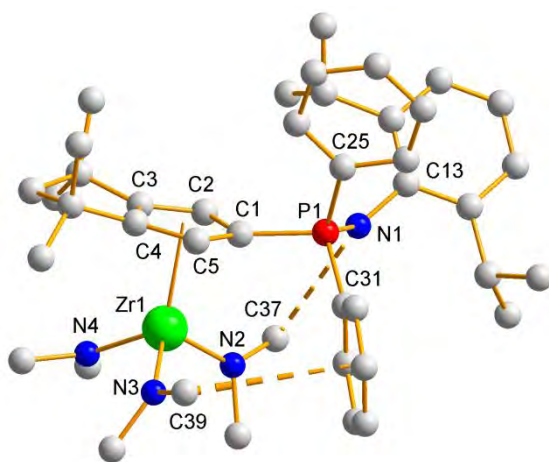


Abbildung 39: Molekülstruktur von  $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .

Die Zr-N-Bindungslängen zu den  $\text{NMe}_2$ -Substituenten liegen zwischen  $2.051(1)\text{--}2.064(2) \text{ \AA}$  im Bereich typischer Zr-N-Doppelbindungen (vgl.  $d(\text{Zr-N}_{\text{Amido}}) = 2.030(4)\text{--}2.082(4) \text{ \AA}$  in  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Zr}\{\text{Fe-C}_5\text{H}_4(\text{N-2,4,6-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\}]$ ).<sup>[249]</sup> Die P-N-Bindungslänge liegt mit  $1.556(2) \text{ \AA}$  exakt im Bereich des erwarteten Wertes für eine P-N-Doppelbindung (vgl.  $1.553(2) \text{ \AA}$  in  $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N=PPh}_3$ ).<sup>[274]</sup> Im Einklang damit liegt die P-C<sub>Cp</sub>-Bindungslänge mit  $1.790(2) \text{ \AA}$  genauso wie die P-C<sub>Ph</sub>-Abstände mit  $1.816(2)\text{--}1.821(2) \text{ \AA}$  in dem üblichen Bereich für P-C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Einfachbindungen ( $d(\text{P-C}_{\text{Ph}}) = 1.806 \text{ \AA}$  in  $\text{Ph}_3\text{P=C}_5\text{H}_4$ ).<sup>[274]</sup>

**Tabelle 22:** Relevante Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel der Verbindung [L3Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].\*

	Abstand / Å		Winkel / °
Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.317	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N2	114.6
Zr1-C <sub>Cp</sub> <sup>37</sup>	2.587(2)-2.633(2)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N3	114.2
Zr1-N2	2.051(1)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N4	122.1
Zr1-N3	2.064(2)	N2-Zr1-N3	108.1(1)
Zr1-N4	2.063(2)	N2-Zr1-N4	95.4(1)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>38</sup>	1.42(1)	N3-Zr1-N4	99.8(1)
Δ <sub>Cp(max)</sub> <sup>39</sup>	0.03(1)	C1-P1-N1	110.9(1)
P1-N1	1.556(2)		
P1-C1	1.790(2)	C1-P1-N1-C13	130.7(2)
P1-C31	1.816(2)	ΣN <sub>Amid</sub> <sup>40</sup>	360(1)
P1-C25	1.821(2)	ΣN <sub>Phosphazen</sub>	360(1)
N1-C37	3.390(3)		
C39-Ph <sub>(zentroid)</sub>	3.625		

<sup>37</sup> = Bereich der C<sub>Cp</sub>-Zr-Abstände, <sup>38</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>39</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>40</sup> = Mittelwert der Winkelsummen um die amidisch gebundenen Stickstoffatome.

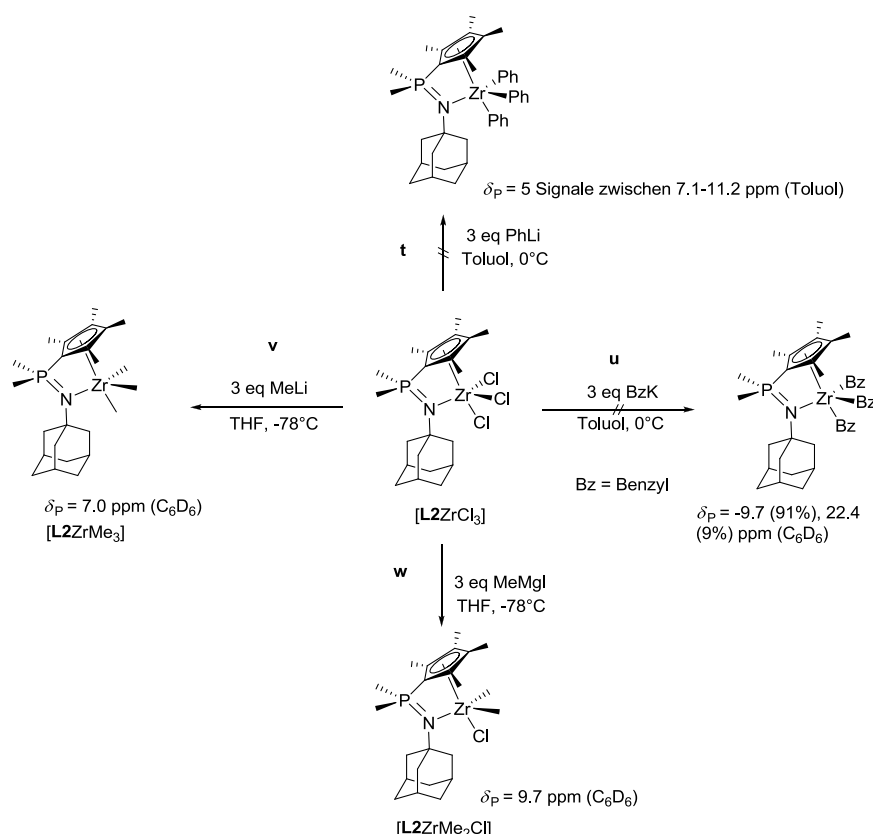
Das Zirkoniumatom liegt fast zentral unter dem Cp-Ring und ist nur minimal zur Achse des CpPN-Liganden verschoben, was sich darin zeigt, dass die Zr-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände alle in der gleichen Größenordnung liegen (2.587(2)-2.633(2) Å). Die maximalen C-C-Bindungslängendifferenzen im Cp-Ring liegen bei 0.03(1) Å. Der Abstand Zr-Cp<sub>(zentroid)</sub> beträgt 2.317 Å und liegt damit in dem Bereich anderer Mono-η<sup>5</sup>-Cp-Zirkoniumverbindungen (vgl. Dimethylzirkonocen mit (d(Zr-Cp<sub>(centroid)</sub>) = 2.23 Å).<sup>[275]</sup> Die beiden Phenyl-Reste und der Dip-Rest sind propellerartig gegeneinander verdrillt. Für die Winkelsummen um die amidischen Stickstoffatome wird ein Mittelwert von 360(1)° gefunden, entsprechend einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung. Insgesamt unterscheidet sich die Molekülstruktur in allen Belangen nur minimal von der des entsprechenden Halbsandwich-Amido-CpPN-Komplexes [L1Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NtBu.

## 10 Derivatisierungsreaktionen und Reaktivitätsstudien

### 10.1 Alkylierung von Chlorido-CpPN-Komplexen

In der Literatur sind für Dichlorido-CpSiN-Komplexe zahlreiche Wege zur Überführung in die entsprechenden Dialkyl-Komplexe beschrieben worden (siehe Kapitel 1.2.1). Da insbesondere Methyl-Spezies i. d. R. gut geeignete Präkatalysatoren für Polymerisations- und Hydroaminierungsreaktionen darstellen, sollte die Anwendbarkeit dieser Methoden auf die entsprechenden CpPN-Komplexe eruiert werden. Als repräsentativer CpPN-Komplex für die entsprechenden Umsetzungen wurde  $[\mathbf{L2ZrCl}_3]$  gewählt, welcher im Vergleich zu  $[\mathbf{L7ZrCl}_3]$  chemisch deutlich resistenter gegenüber zirkoniumgebundenen basischen Reaktivfunktionen ist (siehe *iso*-Buteneliminierung, Schema 15, Kapitel 5.2). Aufgrund der stärkeren Koordination des Phosphazenen-Donors und dem erhöhten sterischen Anspruch der Cp-Einheit im vgl. zu den Komplexen  $[\mathbf{L1ZrCl}_3]$  und  $[\mathbf{L4ZrCl}_3]$  sollte zudem die Gefahr der *at*-Komplexbildung minimiert sein. Schema 26 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen ausgehend von dem Trichlorido-Komplex  $[\mathbf{L2ZrCl}_3]$ .\*



**Schema 26:** Durchgeführte Alkylierungs- bzw. Arylierungsreaktionen an  $[\mathbf{L2ZrCl}_3]$ .

Bei den Alkylierungs- bzw. Arylierungsreaktionen wurde mit einer stark exothermen Reaktion und der potentiellen Bildung von *at*-Komplexen gerechnet. Aus diesem Grund wurde zunächst mit Toluol bewusst ein recht unpolares Lösungsmittel verwendet, um die Selektivität der Reaktion gegebenenfalls durch heterogene Reaktionsführung und stärkerer

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Aggregation der Alkylierungs- bzw. Arylierungsreagenzien zu steigern. Im Falle der Umsetzung mit 3 eq PhLi (**t**, Schema 26) wurde allerdings ein unselektiver Reaktionsverlauf beobachtet (5 Signale zwischen  $\delta_P = 7.1\text{--}11.2$  ppm (Toluol)), wobei die Verschiebungswerte der Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erahnen lassen, dass sich darunter die Produkte einer Mono-, Di- und Triarylierung befinden. Offenbar besitzt PhLi in Toluol keine ausreichende Reaktivität um  $[\text{L2ZrCl}_3]$  selektiv in das Triarylierungsprodukt zu überführen. Die Umsetzung mit 3 eq BzK (**u**, Schema 26) verlief in Toluol hingegen recht selektiv ( $\delta_P = -9.7$  (91%),  $22.4$  (9%) ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )), allerdings war das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des schwach verunreinigten Reaktionsproduktes im aliphatischen Bereich von breiten Signalen unterlagert und ließ sich somit nicht auswerten. Die chemische Verschiebung des Hauptreaktionsproduktes ist zudem deutlich zu weit hochfeldverschoben für eine potentielle Tribenzyl-Spezies des Liganden **L2**, die bei etwa  $+10$  ppm erwartet werden sollte. Dies könnte möglicherweise auf die Bildung eines *at*-Komplexes unter Beteiligung des CpPN-Liganden hindeuten (z. B.  $\text{K}[\text{L2ZrBz}_4]$ ). Deutlich effizienter verliefen die Alkylierungsreaktionen bei denen THF als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die Umsetzung von  $[\text{L2ZrCl}_3]^*$  mit MeLi verläuft in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  hochselektiv zur entsprechenden Trimethyl-Spezies, welche im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta_P = 10.8$  ppm (THF) aufweist (**v**, Schema 26). Wird anstelle von THF  $\text{Et}_2\text{O}$  als Lösungsmittel verwendet, dann verläuft die Reaktion bereits deutlich unselektiver, wobei zwei signifikant tieffeldverschobene Resonanzen für die Reaktionsprodukte erhalten werden ( $\delta_P = 15.3$  (65%),  $21.3$  (35%) ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )). Es wird vermutet, dass es sich dabei um das Mono- und Dialkylierungsprodukt handelt. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass bei der Verwendung von Lithiumorganylen eine Reaktivitätssteigerung durch die Verwendung eines stark koordinierenden Lösungsmittels wie THF zwingend notwendig ist, um einen vollständigen Alkylierungsgrad der Trichlorido-CpPN-Komplexe zu erreichen. Die Trimethyl-Spezies  $[\text{L2ZrMe}_3]$  wurde NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert, wobei die charakteristische Resonanz für die zirkoniumgebundenen Methylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_H = 0.41$  ppm (Integral 9,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_C = 38.7$  ppm detektiert wurde (vgl. z. B.  $\delta_H = 0.43$  ppm,  $\delta_C = 40.2$  ppm für  $[\eta^5\text{:}\eta^1\text{-}\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{OMe}\}\text{ZrMe}_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).<sup>[276]</sup> Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verschiebung liegt exakt in dem zu erwartenden Bereich für einen Trialkyl-CGC mit diesem Ligandensystem (vgl.  $\delta_P = 9.8$  ppm für  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), wobei eine zusätzlich durchgeführte VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Studie keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Wertes für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung offenbarte ( $\Delta\delta = 1.4$  ppm; 193–300 K). Es ist somit von einer rigiden  $\eta^5\text{:}\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden auszugehen. Cyclopentadienyl-Zirkonium-Komplexe mit Methyl-Substituenten zeigen im Allgemeinen einen signifikanten Anstieg der thermischen Stabilität in der Reihe:  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_3] < [(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrMe}_3] < [(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2]$ .<sup>[277]</sup>  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_3]$  zersetzt sich bei RT in Lösung bereits innerhalb weniger Stunden vollständig, wobei ein stabilisierender Effekt durch eine zusätzlich mit der Cp-Einheit verlinkte Donorfunktion erreicht werden kann.<sup>[276]</sup>  $[\text{L2ZrMe}_3]$  zeigt bei RT in Lösung eine mäßige thermische Stabilität. Nach 16 h Lagerung in benzolischer Lösung war

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

[**L2**ZrMe<sub>3</sub>] zu etwa 50% zerfallen, wobei zwei neue Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei  $\delta_P = 10.9$  und  $-12.7$  ppm detektiert wurden. Die mäßige thermische Stabilität verhinderte auch eine Charakterisierung *via* Kristallstrukturanalyse.

Interessanterweise führte die Umsetzung von [**L2**ZrCl<sub>3</sub>] mit 3 eq MeMgI in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  nur zu einem zweifachen Methyl-Chlor-Austausch (**w**, Schema 26). Als Reaktionsprodukt konnte die Verbindung [**L2**ZrMe<sub>2</sub>Cl] eindeutig *via* NMR-spektroskopischen Methoden charakterisiert werden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung eine Resonanz bei  $\delta_P = 9.7$  ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Für die zirkoniumgebundenen Methylgruppen werden Resonanzen bei  $\delta_H = -0.02$  ppm und  $\delta_C = 48.1$  ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erhalten. Die Verbindung wurde als weißer Feststoff erhalten. Nach 24-stündiger Lagerung in der *Glove*-Box (bei RT) hatte sich die Substanz bereits gelb gefärbt und gemäß <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu etwa 55% vollkommen unselektiv zersetzt.

Bei der Methylierung von Verbindungen des Typs [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)ZrCl<sub>3</sub>] mit MeLi wurde beobachtet,<sup>[276]</sup> dass die Substitution der ersten beiden Chloratome etwa gleich schnell erfolgt, während die Substitution des letzten Chloratoms deutlich langsamer von statten geht. In einer anderen Publikation wurde darüber berichtet, dass Magnesiumorganyle in THF Dichlorido-CpSiN-Komplexe des Titans hochselektiv monoalkylieren.<sup>[9]</sup> Von einer selektiven Monoalkylierung wurde auch von AXENOV *et al.* bei der Umsetzung von Bis(amido)cyclodiphosphazanen des Typs [Zr{(RN)(*t*BuNP)}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] mit einem Überschuss an GRIGNARD-Reagenz berichtet.<sup>[278]</sup> Die geringere Reaktivität von Magnesiumorganylen im Vergleich zu den entsprechenden Lithium-Derivaten in Kombination mit der deutlich verlangsamten Austauschgeschwindigkeit der dritten Chlorido-Funktion kann somit für die hochselektive Dialkylierung verantwortlich gemacht werden.

Wird [**L2**ZrCl<sub>3</sub>] nur mit 2 eq MeMgI in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt, dann ist die Dimethylierung noch unvollständig ( $\delta_P = 12.9$  (81%, [**L2**ZrMe<sub>2</sub>Cl]),  $15.6$  ppm (19%, wahrscheinlich das Monomethylierungsprodukt). Interessanterweise führt die Zugabe eines weiteren Äquivalentes MeLi zu der Reaktionsmischung in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  ebenfalls selektiv zur Bildung der Spezies [**L2**ZrMe<sub>2</sub>Cl]. Diese Beobachtung macht deutlich, dass die Methylierung von in der Reaktionslösung vorliegenden Magnesiumsalzen offenbar schneller von statten geht als der Austausch des dritten zirkoniumgebundenen Chlorido-Substituenten.

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen noch zwei weitere versuchte Alkylierungsreaktionen ihre Erwähnung finden, die nicht zur Isolierung von CpPN-Alkylen führten. Eine gängige literaturbekannte Methode zur Überführung von Amido-Zirkonium-Komplexen in die entsprechenden Methyl-Derivate ist die Umsetzung mit einem Überschuss an AlMe<sub>3</sub>.<sup>[17b,273a,279]</sup> Diese Variante wurde repräsentativ bei der Umsetzung des Komplexes [**L4**Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] in toluolischer Lösung getestet. Dabei zeigte sich allerdings bereits bei RT ein unselektiver Reaktionsverlauf ( $\delta_P = 20.9$  (50%),  $22.2$  (20%),  $22.4$  (38%) ppm (Toluol). Ebenfalls unselektiv verlief der Versuch den Liganden **L2**-H zunächst an [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (THF,  $-78^\circ\text{C}$ ) zu präkoordinieren und anschließend direkt mit 4 eq MeLi in die Methyl-Spezies zu überführen (RESCONI-Variante).<sup>[68]</sup> Die Probleme, die sich bereits bei der Präkoordination des

CpPN-Liganden an Zirkoniumhalogenide ergeben, wurden bereits ausführlich in Kapitel 3 besprochen.

## 10.2 Alkoxo- und Imido-CpPN-Spezies

Als sehr erfolgreiche Strategie bei der Suche nach neuen hochaktiven *Post-Metallocen*-Polymerisationskatalysatoren etablierte sich die Substitution einer Cp-Einheit in Metallocen-Derivaten durch isolobale Ligandfragmente, deren sterischer Anspruch im Vergleich zum Cyclopentadienyl-Liganden weiter entfernt vom Metallzentrum lokalisiert ist. Zu den am erfolgreichsten eingesetzten Ligandensystemen, die für diesen Zweck verwendet wurden, gehören neben den Phosphinimiden (siehe Abschnitt Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Titans) auch Alkoxo-<sup>[280]</sup> und Imido-Derivate,<sup>[281]</sup> die sich beide durch eine große Variabilität des Kegelwinkels und eine hohe Flexibilität des Elektronendonorumvermögens auszeichnen.<sup>[282]</sup> Die Qualität der Eignung als Präkatalysatoren hängt dabei in entscheidendem Maße von den Resten am Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom ab. So sollte der gebundene Rest eine gute Zugänglichkeit und damit hohe LEWIS-Acidität des Metallzentrums gewährleisten, dabei aber gleichzeitig eine Katalysatordesaktivierung durch eine ausreichende Abschirmung der Koordinationssphäre um das Metallzentrum unterbinden.<sup>[283]</sup> Imido-Liganden sind aber nicht nur als „spectator ligand“ für Insertionsreaktionen an polymerisationsaktiven Übergangsmetallzentren oder in Olefinmetathese-Katalysatoren<sup>[284]</sup> von Bedeutung, sondern spielen auch als „reactive site“ in einer Reihe anderer katalytischer Anwendungen eine Rolle,<sup>[281a]</sup> wobei insbesondere die Katalyse von CH-Aktivierungsreaktionen hervorgehoben werden soll.<sup>[285]</sup> Daneben gehen sie bereitwillig Cycloadditionsreaktionen mit einer Fülle von Substraten<sup>[286]</sup> ein und eignen sich in besonderem Maße als Präkursoren zur Erzeugung von nitridischen Hartstoffschichten über CVD-Methoden.<sup>[287]</sup>

Übliche Synthesemethoden zur Darstellung von Alkoxo- und Imido-Komplexen sind Metallierungs- oder Metathesereaktionen.

### 10.2.1 Metallierungsreaktionen

#### Aryloxo-/Alkyloxo-Komplexe

Als Edukte für Metallierungsreaktionen standen eine Vielzahl von Amido- und Alkyl-CpPN-Zirkonium-Komplexen zur Verfügung. Da für die Polymerisationskatalyse bevorzugt Monoaryloxo-Komplexe gebildet werden sollten, wurde bei der Reaktion von  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  mit 1 eq Mesitylalkohol (2,4,6-Trimethylphenol) bei 0°C in Toluol zunächst versucht selektiv eine Alkylgruppe gegen einen Aryloxo-Liganden auszutauschen. Es zeigte sich allerdings, dass Alkyl-CpPN-Derivate eine zu hohe Reaktivität für eine Monosubstitution aufweisen und somit ein unselektiver Reaktionsverlauf beobachtet wurde. Da eine Monosubstitution auf Basis von Alkyl-CpPN-Komplexen nicht möglich zu sein scheint, wurde in einem weiteren Experiment bei der Umsetzung von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 3 eq *iso*-Propanol versucht alle drei Alkylgruppen gegen Alkoxo-Gruppen auszutauschen.

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ;  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

Interessanterweise wurde bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle mit einem Integralanteil von 88% selektiv der protonierte Ligand **L2**-H gebildet. Dieser Befund macht deutlich, dass bei CpPN-Alkyl-Komplexen mit dem Liganden **L2**, der über eine besonders hohe Elektronendichte am Stickstoffatom verfügt, die Basizität des CpPN-Liganden bei der Umsetzung mit Alkohol-Derivaten in Konkurrenz zu den reaktiven zirkoniumgebundenen Alkyl-Substituenten steht. Eine potentielle Lösungsstrategie, um diese konkurrierende Protonierung des CpPN-Liganden zu unterbinden, sollte sowohl die Basizität des Phosphazenen-Stickstoffatoms durch die Koordination an ein stärker LEWIS-acides Metallzentrum reduzieren (Inhibierung der Öffnung des Chelattrings) als auch die Reaktivität des zirkoniumgebundenen Alkyl-Substituenten erhöhen (z. B. Methyl- statt *Neosilyl*-Gruppen). Im Sinne einer hohen Selektivität wäre es zudem wünschenswert, wenn am Zirkoniumatom nur eine basische Reaktivfunktion gebunden wäre (z. B. CpPN-Derivate des Typs  $[(\text{CpPN})\text{ZrRCl}_2]$ ; R = Alkyl)

### Arylimido-/Alkylimido-Komplexe

Metallierungsreaktionen zur Darstellung von Imido-Zirkonium-Komplexen wurden von BERGMAN und Mitarbeitern am Beispiel von Metallocen-Derivaten im Detail beschrieben.<sup>[285a]</sup> Dabei zeigte sich, dass Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{NHR})]$  erst bei hohen Temperaturen ( $\geq 85^\circ\text{C}$ ) und zusätzlich langen Reaktionszeiten ( $\geq 28\text{ h}$ ) zur irreversiblen Eliminierung von Methan unter Bildung von Imido-Spezies neigen. Zudem wurden in Abhängigkeit des Restes R und der An- bzw. Abwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels mononukleare oder dinukleare,  $\mu$ -N-verbrückte Komplexe erhalten.<sup>[140b,288]</sup>

Während bei den Umsetzungen mit Phenol-Derivaten aufgrund der hohen Reaktivität der CpPN-Alkyle unselektive Reaktionsverläufe beobachtet wurden, zeigte sich, dass die entsprechenden Umsetzungen mit sterisch anspruchsvollen Arylamin- oder Alkylamin-Derivaten unter milden Reaktionsbedingungen inhibiert waren. So wurde bei RT bei den Umsetzungen von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylamin,  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit 2,6-Diisopropylphenylamin,  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2,6-Diisopropylphenylamin und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit *tert*-Butylamin in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol oder Hexan) keine Reaktion beobachtet. Eine Umsetzung konnte in allen drei Fällen durch hohe Temperaturen ( $50$ – $100^\circ\text{C}$ ) erzwungen werden, führte dann allerdings zu unselektiven Reaktionsverläufen ( $\geq 3$  signifikante Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Die Umsetzungen von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2,6-Diisopropylphenylamin und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2,6-Diisopropylphenylamin wurden deswegen zusätzlich in THF durchgeführt, um den Einfluss eines polaren Lösungsmittels auf die Selektivität der Reaktion zu überprüfen. Dabei ergaben sich allerdings keine signifikanten Veränderungen zu den Reaktionen in weniger polaren Lösungsmitteln (keine Reaktion bei RT sowie unselektive Reaktion bei  $\geq 50^\circ\text{C}$ ). Das gleiche Bild ergab sich ebenfalls beim Einsatz von Amido-CpPN-Komplexen als Edukten. So wurden bei RT bei den versuchten Reaktionen zwischen  $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]^*$  und 2,6-Diisopropylphenylamin (Lösungsmittel: Hexan) sowie  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und 2,6-Diisopropylphenylamin (Lösungsmittel: THF) keine Umsätze festgestellt, hingegen bei  $55^\circ\text{C}$  unselektive Reaktionen beobachtet. Bei Verwendung aciderer

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{Nad}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}^t\text{Bu}$ .



Amin-Substrate wie Anilin und Pentafluorophenylamin wurde bei Umsetzungen mit  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  jeweils bereits bei RT in Hexan ein unselektiver Reaktionsverlauf festgestellt.

Metallierungsreaktionen ausgehend von *Neosilyl*-CpPN- und Amido-CpPN-Komplexen scheinen somit nicht gut geeignet zu sein, um Imido-CpPN-Komplexe darzustellen. Ein optimaler Präkursor für solche Umsetzungen sollte idealerweise 1) eine höhere Basizität der Substituenten am Metallzentrum aufweisen und 2) über exakt zwei Reaktivfunktionen am Zirkoniumzentrum verfügen. Als aussichtsreicher CpPN-Vorläufer werden Komplexe des Typs  $[(\text{CpPN})\text{ZrMe}_2\text{Cl}]$  vorgeschlagen.

### 10.2.2 Salzmetathesen

#### Aryloxo-/Alkyloxo-Komplexe

Salzmethathetische Umsetzungen bei denen zirkoniumgebundene Chloridionen gegen einen Alkyloxo- bzw. Aryloxo- oder Amido-Substituenten ausgetauscht werden, verlaufen i. d. R. unter sehr milden Reaktionsbedingungen.<sup>[280a,280b,285a]</sup>

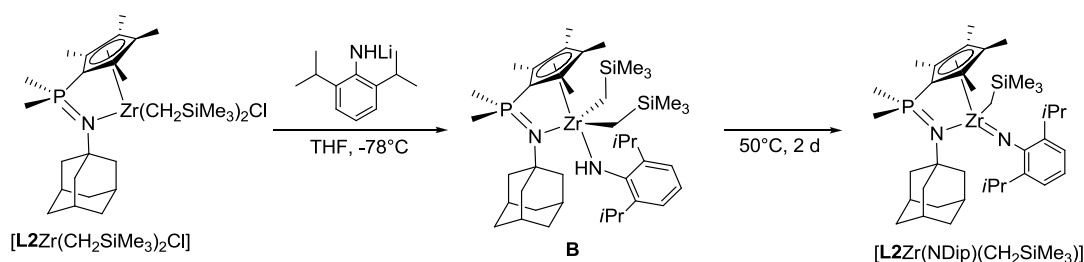
Mit den Monochloridodineosilyl-Komplexen stehen für salzmetathetische Umsetzungen gut geeignete Vorläufer zur Verfügung, da diese nur über einen austauschbaren Chlorido-Substituenten verfügen und somit nicht die Gefahr einer unselektiven Reaktion infolge einer Di- oder Trisubstitution besteht. Für die Darstellung von Aryloxo-Komplexen wurde in einem kleinen Testansatz der Komplex  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  in Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgelegt und 1 eq  $[\text{Li}(\text{O}\{2,6\text{-}t\text{Bu-3-Me}(\text{C}_6\text{H}_2)\})(\text{OEt}_2)]$  als Feststoff langsam dazugegeben. Nach dreitägigem Rühren wurde das ausgefallene LiCl abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden zwei Signale bei  $\delta_{\text{P}} = -11.0$  (37%) und  $-15.3$  ppm (63%) detektiert. Augenscheinlich sind die erzielten Selektivitäten somit weitaus besser als diejenigen, welche über die Metallierungsrouten erhalten wurden. Eine Variation des Lösungsmittels, der Substrate oder der eingesetzten CpPN-Vorläufer liefert viel Spielraum für eine Optimierung dieser aussichtsreichen Syntheseroute.

#### Arylimido-/Alkylimido-Komplexe

Eine präferierte Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Darstellung mononuklearer Imido-Derivate, weswegen die Synthesearbeit entsprechend in diese Richtung forciert wurde. Die Umsetzung von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit LiHNDip wurde in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach 16-stündigem Rühren wurde überraschenderweise eine unselektive Reaktion festgestellt (5 Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Auch nach 3-tägigem Erhitzen bei  $60^\circ\text{C}$  waren immer noch 4 signifikante Signale zu detektieren. Möglicherweise beeinträchtigt die bevorzugte *trans*-Position des Chloratoms zur unsubstituierten Cp-Einheit, aufgrund der dadurch bedingten räumlichen Nähe der austauschbaren Gruppe zum sterisch anspruchsvollen Dip-Fragment, eine selektive Substitutionsreaktion. Bei der Umsetzung von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]^*$  mit LiHNDip in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde nach 16-stündigem Rühren bei

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

RT mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse ein vollständiger Umsatz des phosphorhaltigen Präkursors und die selektive Bildung eines neuen Signals bei  $\delta_{\text{P}} = 15.3$  ppm (THF) detektiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Analyse der entstandenen Verbindung indizierte das Vorliegen einer amido-substituierten Zirkonium-Spezies **B** (Schema 27). So wurde eine breite Resonanz bei  $\delta_{\text{H}} = 4.88$  ppm ( $\text{d}^5\text{-Py}$ ) mit dem Integral 1 für ein Wasserstoffatom detektiert, welches gemäß HMQC-Spektrum nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Die chemische Verschiebung für dieses Wasserstoffatom liegt in dem Bereich, der für an ein Zirkoniumatom gebundene amidische Protonen erwartet wird.<sup>[285a,289]</sup> Im Einklang mit der angenommenen Bildung der Spezies **B** werden Signalsätze erhalten, die  $C_5$ -Symmetrie der Molekülstruktur indizieren. Um eine  $\alpha$ -Eliminierung unter Bildung einer Imido-Spezies zu erzwingen, wurde das Zwischenprodukt in THF bei  $50^\circ\text{C}$  für 2 d erhitzt.



**Schema 27:** Darstellung des Imido-CpPN-Zirkonium-Komplexes  $[\text{L2Zr}(\text{NDip})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ .

Eine anschließend durchgeführte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, dass sich als Hauptprodukt mit 90% Integralanteil eine Spezies mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = 10.4$  ppm gebildet hatte. Die Verbindung ließ sich durch Extraktion mit Benzol und anschließendem (nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels) Waschen mit Hexan soweit aufreinigen, dass im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur noch das Hauptsignal detektiert werden konnte. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ließ sich die Bildung der Verbindung  $[\text{L2Zr}(\text{NDip})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  feststellen. Ein wichtiges Indiz für die Bildung einer mononuklearer Imido-Spezies wird in der Aufspaltung der Signale gefunden, die eine  $C_1$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala anzeigen. So werden 4 Signale für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 1.84, 1.90, 2.02, 2.13$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 2 Signale für die  $\text{Me}_{\text{A}}\text{Me}_{\text{B}}\text{CH}$ -Protonen des Dip-Substituenten ( $\delta_{\text{H}} = 1.41$  (d),  $1.50$  (d) ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) sowie 2 Signale für die Methylen-Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 0.09$  (d),  $0.00$  (überlagert mit TMS) ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) gefunden. Für die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe wird bei  $\delta_{\text{H}} = 0.42$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) im Einklang mit der Eliminierung eines Äquivalents TMS ausgehend vom Zwischenprodukt **B** ein Signal mit dem Integral 9 detektiert. Das  $\text{Me}_2\text{CH}$ -Proton des Dip-Substituenten ist mit  $\delta_{\text{H}} = 4.22$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) sehr weit tieffeldverschoben, allerdings klar an der charakteristischen Signalaufspaltung (septett) zu identifizieren. Es muss allerdings festgehalten werden, dass im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums noch geringe Mengen an Verunreinigungen zu erkennen waren, die sich in Form breiter unterlagerter Resonanzen zeigten. Es stand somit keine ausreichende Reinheit für eine elementaranalytische oder eine hochwertige massenspektrometrische Analyse zur Verfügung. Versuche Einkristalle der Verbindung aus Toluol, Hexan, THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu erhalten (jeweils bei RT gesättigte Lösungen, die bei  $+4^\circ$  und zusätzlich bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert wurden), waren erfolglos.

Die bisher erwähnten salzmetathetischen Umsetzungen zur versuchten Darstellung von Imido-CpPN-Spezies basieren auf Substitutionsreaktionen an CpPN-Zirkonium-Komplexen. Ein anderer salzmetathetischer Synthesansatz, der in der analogen CpPN-Titan-Chemie (siehe Abschnitt CpPN-Titan-Komplexe, Kapitel 4) sehr erfolgreich angewandt wurde, geht von vorgebildeten Imido-Metall-Präkursoren aus, an denen prinzipiell Chloridionen gegen einen anionischen CpPN-Liganden ausgetauscht werden können. Als Zirkonium-Vorläufer wurde für diese Route  $[\text{Zr}(\text{NDip})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  eingesetzt. Zu einer Lösung dieses Komplexes in THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  1 eq des Kaliumsalzes des Liganden **L7**\* gegeben. Nach dem Erwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung 16 h bei RT gerührt und dann  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden drei Signale detektiert ( $\delta_{\text{P}} = 15.6$  (18%), 16.1 (27%), 18.2 (55%) ppm; THF), wobei der Anteil der Hauptspezies mit 55% Integralanteil nur schwach dominiert. Dieses Beispiel zeigt exemplarisch, dass Salzmetathesereaktionen an sterisch nur wenig abgeschirmten Komplexen der 4. Gruppe für Zirkonium, aufgrund des höheren Ionenradius, deutlich unselektiver verlaufen als für Titan.

### 10.3 Alkyliden-CpPN-Spezies

Alkyliden-Komplexe<sup>[290]</sup> der allgemeinen Formel  $[\text{L}_n\text{M}=\text{CHR}]$  werden als Schlüsselkomponenten in der Ringschlussmetathese, der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ROMP), der Acetylen-Polymerisation sowie WITTIG-artigen Gruppentransferreaktionen angesehen.<sup>[291]</sup> Eine der wichtigsten synthetischen Routen zu Alkylidenen ist die  $\alpha$ -Eliminierung, bei der photochemisch oder thermisch aus Alkyl-Präkursoren ein Alkan eliminiert wird.<sup>[292]</sup> Während diese Syntheseroute für die Darstellung von Alkyliden-Komplexen der 5. und 6. Gruppe üblich ist, gestalten sich analoge Reaktionen von Alkyl-Komplexen der 4. Gruppe deutlich schwieriger. Da diese eine Alkylgruppe weniger tragen ist die Überfüllung der Koordinationssphäre deutlich geringer, wodurch eine intramolekulare  $\alpha$ -Eliminierung weniger stark begünstigt ist. Aus diesem Grund sind nur relativ wenige thermisch stabile Alkyliden-Komplexe der 4. Gruppe bekannt, unter denen Phosphinkoordinierte Titan-Alkyliden-Komplexe dominieren.<sup>[293]</sup> Für Zirkonium wurde erstmal in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts vereinzelt über *in situ* detektierte thermisch labile Alkyliden-Spezies berichtet.<sup>[294]</sup> Der erste stabile Zirkonium-Alkyliden-Komplex (**26**, Abbildung 40) wurde von FRYZUK *et al.*<sup>[295]</sup> 1993 über die  $\alpha$ -Eliminierungsroute aus einem Dibenzyl-Vorläufer dargestellt, wobei die Eliminierung sowohl photochemisch (RT, 12 h, Toluol, „visible light“) als auch thermisch (Toluol, RT, 12 h) initiiert werden konnte. Der Komplex **26** wird sowohl im Festkörper als auch in Lösung zusätzlich durch eine  $\alpha$ -H-agostische Wechselwirkung stabilisiert. Es zeigte sich, dass statt des Dibenzyl-Präkursors auch Dineosilyl- und Dineopentyl-Derivate eingesetzt werden können, wobei die Geschwindigkeitsrate der  $\alpha$ -Eliminierung invers zum literaturbekannten Trend für Komplexe der 5. und 6. Gruppe in der Reihe Neopentyl < Neosilyl < Benzyl zunimmt. In diesem speziellen Fall ist neben dem sterischen Anspruch der Alkylgruppen auch deren Einfluss auf die intramolekulare Phosphin-Koordination von Bedeutung.<sup>[174]</sup> Alkyliden-Komplexe des

\* **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Typs **26** wurden ausführlichen Reaktivitätsstudien unterzogen, die Cycloadditionsreaktionen mit CO, Alkenen und anderen ungesättigten kleinen Molekülen einschlossen.<sup>[296]</sup> Die Synthese eines Alkyliden-Titan-Komplexes mit CG-artigen Ligandmotiv **27** gelang TEUBEN und Mitarbeitern ebenfalls *via*  $\alpha$ -Eliminierung aus dem Dineopentyl-Vorläufer (Toluol, 75°C, 30 min).<sup>[293b]</sup> CAVELL und Mitarbeitern gelang unter milden Bedingungen die Darstellung des Zirkonium-Alkylidens **28**, in dem das Alkyliden-Kohlenstoffatom von zwei Phosphazenen-Gruppen flankiert ist, die zusätzlich an das Zirkoniumzentrum koordiniert sind.<sup>[297]</sup>

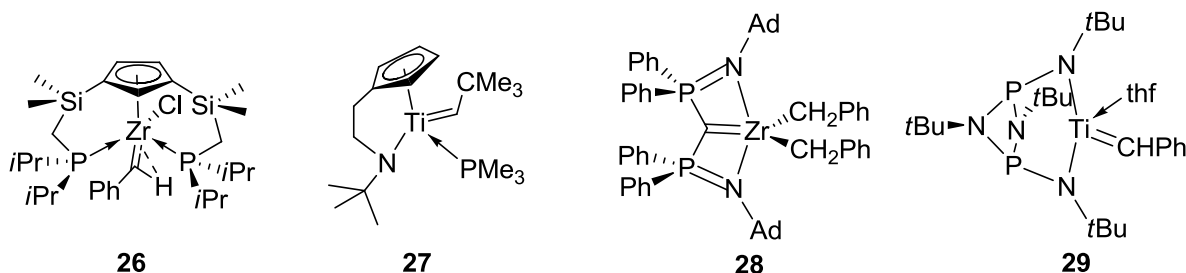


Abbildung 40: Exemplarische Beispiele für stabile Alkylidene der 4. Gruppe.<sup>[295,293b,297,278]</sup>

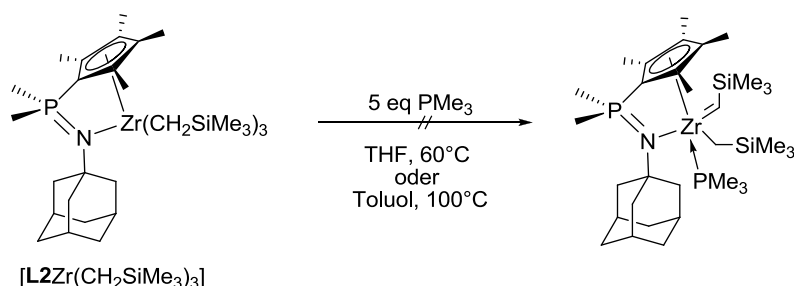
Die Darstellung des Titan-Alkylidens **29** gelang über eine intermolekular ablaufende baseninduzierte  $\alpha$ -Eliminierung aus dem Monochloridomonobenzyl-Vorläufer.<sup>[278]</sup>

### 10.3.1 Durchgeführte Reaktionen

Erste Testreaktionen von CpPN-Alkyl-Komplexen zur versuchten Darstellung von Alkyliden-Komplexen wurden unter der Prämisse durchgeführt 1) die aussichtsreichere Synthesemethode (photochemisch oder thermisch) sowie 2) den am besten geeigneten Präkursor in Abhängigkeit vom CpPN-Ligandenregime und den Substituenten am Zirkoniumatom zu eruieren. Für den photochemischen Testversuch wurde der Komplex  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung (NMR-Versuch) bei RT mit UV-Licht der Wellenlänge von 366 nm bestrahlt und in regelmäßigen Abständen  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (2 h, 24 h, 48 h und nach 5 d). Dabei wurde kein Einfluss der UV-Bestrahlung auf die sehr langsam stattfindende thermische Zersetzung des Komplexes  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  beobachtet. Eine photochemisch induzierte  $\alpha$ -Eliminierung war in diesem Fall demnach nicht zu erkennen und ist konsequenterweise auch nicht für die anderen CpPN-Neosilyl-Derivate zu erwarten. Thermische Testreaktionen wurden in  $d^8$ -Toluol bei 95°C (3 d) im SCHLENK-Rohr durchgeführt. Die Benzyl-Spezies  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ , sowie die Monochloridodineosilyl-Verbindungen  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  und  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  zeigten unter diesen Reaktionsbedingungen einen unselektiven Zerfall ( $\geq 5$  signifikante Signale). Der Neosilyl-Komplex  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  war hingegen nach 3 d nur zu 10% zerfallen, wobei neben dem Liganden (3%) ein neues Signal bei -14.1 ppm (7%) detektiert wurde. Als aussichtsreichster Vertreter wurde der Komplex  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ermittelt, welcher nach 3 d Tagen vollständig zerfallen war, wobei als Zerfallsprodukt mit über 70% Integralanteil eine Verbindung gebildet wurde, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 8.08 ppm aufwies.

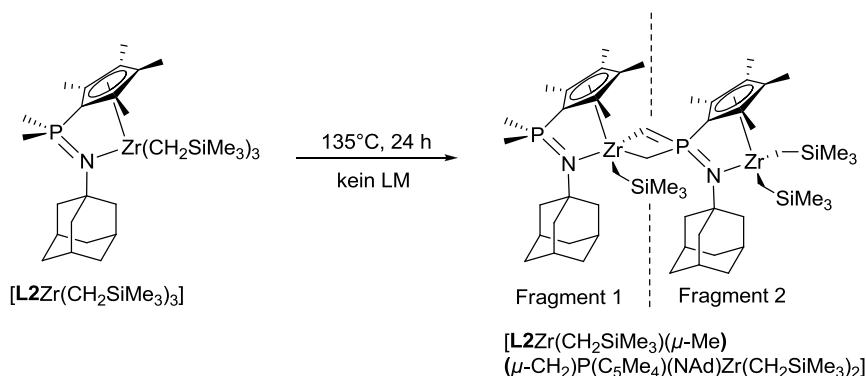
\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Durch gezielte Manipulation der Reaktionsbedingungen, etwa über Variation des Lösungsmittels, der Temperatur oder der Zugabe von Additiven in Form von koordinierenden Verbindungen, sollte die Selektivität der Zerfallsreaktion von  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  erhöht und das Hauptreaktionsprodukt isoliert werden. Zunächst wurde die Reaktionstemperatur auf  $135^\circ\text{C}$  erhöht, wobei als hochsiedendes Lösungsmittel mit chemischer Verwandtschaft zu Toluol Xylol verwendet wurde. Nach 24-stündigem Rühren zeigte die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle einen unselektiven Reaktionsverlauf an:  $\delta_{\text{P}} = 6.7$  (41%), 10.3 (37%), 15.1 (22%) ppm (Xylol). Als nächstes wurde überprüft, ob die Zugabe von 5 eq  $\text{PMe}_3$  einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion nimmt (Schema 28).



**Schema 28:** Versuch der Stabilisierung labiler Alkylden-CpPN-Spezies durch  $\text{PMe}_3$ -Koordination.

Die Reaktion wurde bei  $100^\circ\text{C}$  in Toluol durchgeführt. Nach 17 h war das Edukt zu 78% umgesetzt, wobei das Signal des Hauptproduktes bei  $\delta_{\text{P}} = 8.5$  ppm einen Integralanteil von 73% ausmachte (dabei wurden die Resonanzen für das Edukt und  $\text{PMe}_3$  nicht berücksichtigt). Die Selektivität der Reaktion war demnach weitgehend unabhängig von der Zugabe eines starken externen Donors. Dies wurde als erster Hinweis interpretiert, dass es sich bei dem Hauptprodukt vermutlich nicht um einen mononuklearen Alkylden-Komplex handelt, dessen Bildung durch einen zusätzlichen Donor eigentlich hätte begünstigt werden sollen. Als weitere Reaktionsvariante wurde statt Toluol mit THF ein deutlich polareres Lösungsmittel verwendet und bei  $60^\circ\text{C}$ , nach Zugabe von 5 eq  $\text{PMe}_3$ , für 17 h erhitzt. Das Edukt- und  $\text{PMe}_3$ -Signal ausgenommen, wurde gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse für das Hauptprodukt ein Integralanteil von 84% erhalten. Allerdings lag der Umsatz nach 17 h erst bei 64%, womit keine direkte Vergleichbarkeit zu den Reaktionen in Toluol, bei denen vollständiger Reaktionsumsatz erreicht wurde, gewährleistet ist. Als abschließender Versuch wurde bei der thermischen Zersetzungsreaktion vollständig auf das Lösungsmittel verzichtet und der Feststoff bei  $135^\circ\text{C}$  für 24 h erhitzt (Schema 29). Nach der thermischen Behandlung wurde der Feststoff NMR-spektroskopisch in  $\text{C}_6\text{D}_6$  untersucht. Dabei wurde ein hochselektiver Umsatz zu der gleichen Spezies festgestellt ( $\delta_{\text{P}} = 7.6$  ppm), die auch bei den Reaktionen in Lösung mit deutlich geringerer Selektivität erhalten wurde. Die Übereinstimmung des Reaktionsproduktes wurde durch Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eindeutig verifiziert. Als Reaktionsprodukt wurde nicht das Produkt einer  $\alpha$ -Eliminierung, sondern der in Schema 29 gezeigte Phosphoniomethylen-Komplex erhalten.



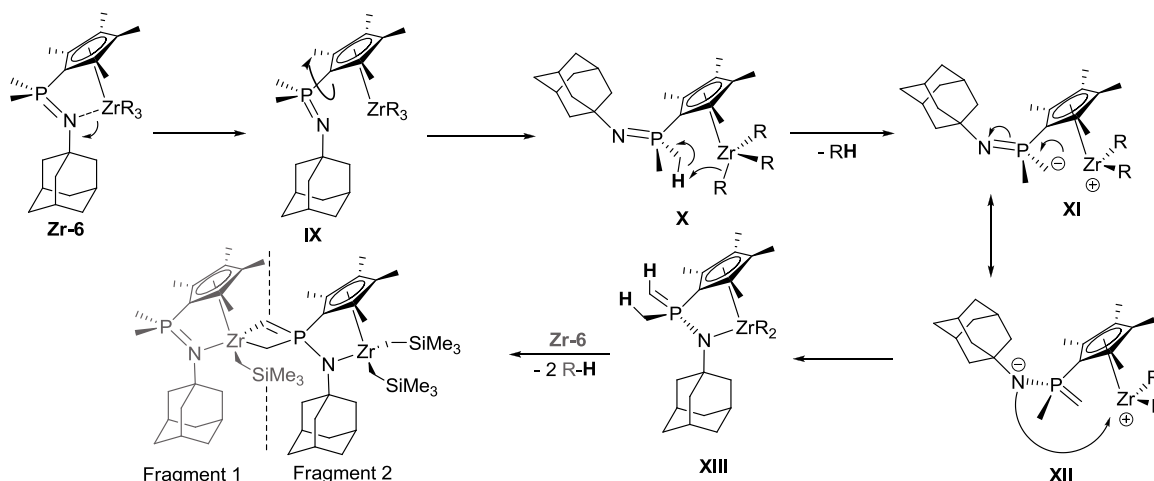
**Schema 29:** Selektive Darstellung des Phosphoniomethyliden-Komplexes  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{-Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH},\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ .

Bisher sind nur eine relativ überschaubare Zahl an Phosphoniomethyliden-Komplexen mit  $d^0$ -konfigurierten Übergangsmetallzentren beschrieben worden.<sup>[298]</sup> Pionierarbeiten auf diesem Gebiet wurde von SCHMIDBAUR geleistet.<sup>[299]</sup> In der Weiterentwicklung diese Substanzklasse haben sich SUNDERMEYER *et al.*<sup>[300]</sup> und später auch XI *et al.* hervorgetan.<sup>[301]</sup> Nachdem der erste Phosphoniomethyliden-Zirkonium-Komplex ebenfalls in der Arbeit von SCHMIDBAUR vorgestellt wurde,<sup>[299]</sup> sind weitere Veröffentlichungen mit Schwerpunkt auf der 4. Gruppe von ERKER *et al.* publiziert worden.<sup>[302]</sup>

### 10.3.1 Charakterisierung eines dinuklearen Phosphoniomethyliden-CpPN-Komplexes

Für die folgende Diskussion soll der Komplex  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH},\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^*$  formal in die Komplexfragmente 1 + 2 gesplittet werden (siehe Schema 29). In Schema 30 ist ein spekulativer Mechanismus für die Bildung von  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH},\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  aus  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  dargestellt. Wie in Kapitel 8.1 gezeigt wurde, unterliegen CpPN-Neosilyl-Komplexe in Lösung einer dynamischen Isomerisierung unter Dissoziation der Zr-N-Bindung. Da in den CpPN-Neosilyl-Komplexen in den Festkörperstrukturen keine ausgeprägten Packungseffekte beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass auch im festen Zustand nur geringe freie Enthalpiedifferenzen zwischen der  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden und der alleinigen  $\eta^5$ -Koordination über die Cp-Einheit bestehen. Eine dynamische Ringöffnung in  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  unter Bildung von **IX** wäre somit auch im Festkörper bei einer Temperatur von 135°C naheliegend.<sup>[303]</sup> Nachdem diese Bindung geöffnet wurde, sollte die freie Drehbarkeit um die P-C<sub>Cp</sub>-Bindungsachse gewährleistet sein, wodurch eine phosphorgebundene Methylgruppe und eine zirkoniumgebundenen Neosilyl-Gruppe in räumliche Nähe zueinander treten können (**X**).

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .



**Schema 30:** Angenommener Mechanismus der Bildung von  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH, }\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ; ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ).

Es findet eine intramolekulare Protonenübertragung unter TMS-Eliminierung statt, wobei die Spezies **XI** gebildet wird. Die dabei entstandene negative Ladung ist resonanzstabilisiert und aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffatoms eher in der Phosphazenen-Einheit lokalisiert (**XII**). Unter Bildung einer bevorzugten „hart-hart“-Wechselwirkung wird eine amidische Bindung zum Zirkoniumatom unter Bildung der Spezies **XIII** gebildet. Anschließend erfolgt intermolekular mit einem Äquivalent  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  zunächst die Deprotonierung der anderen phosphorgebundenen Methylgruppe und schließlich eine zusätzliche zweite Deprotonierung der phosphorgebundenen Methylengruppe unter Bildung des Phosphoniomethylidens  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH, }\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ . Dabei werden nochmal 2 eq TMS freigesetzt.

Der beschriebene Zerfallsweg betont den hohen Grad der Acidifizierung von phosphorgebundenen Methylgruppen in CpPN-Komplexen, der sich unter anderem bereits in den NMR-Spektren der kationischen Spezies  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (mit  $\text{X} = 2, 4$ ) und  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (mit  $\text{X} = 2, 4$ ) durch starke Tieffeldshifts der betreffenden phosphorgebundenen Methyl-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum angedeutet hat (siehe Tabelle 13 und 14, Kapitel 5).

Der Komplex  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH, }\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  (siehe Schema 30) konnte über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Methoden eindeutig charakterisiert werden ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Aufgrund der  $C_1$ -symmetrischen Molekülstruktur werden je 8 Signale für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen (Bereich:  $\delta_{\text{H}} = 2.23\text{-}2.46$  ppm) und  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome ( $\delta_{\text{C}} = 11.5\text{-}16.0$  ppm) im  $^1\text{H}$ -NMR- bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektiert. Für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome werden insgesamt 6 Signale zwischen  $\delta_{\text{C}} = 120.5\text{-}129.6$  ppm gefunden. Im Komplexfragment 1 werden dadurch bedingt zwei Signale für die  $\text{Me}_{\text{A}}\text{Me}_{\text{B}}\text{P}$ - ( $\delta_{\text{H}} = 1.27$  und  $1.34$  ppm) und  $\beta$ -Ad-Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 2.51$  und  $2.75$  ppm) gefunden. Die zirkoniumgebundenen diastereotopen Methylen-Protonen für das Komplexfragment 1 erscheinen bei  $\delta_{\text{H}} = -0.09$  und  $0.10$  ppm (je Integral 1) als Dubletts mit Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{HH}} = 12.0$  Hz. Das betreffende Methylen-Kohlenstoffatom zeigt

eine Resonanz bei  $\delta_C = 47.1$  ppm. Für das Komplexfragment 2 werden zwei Signale für die diastereotopen Methylen-Protonen gefunden  $\delta_H = -0.23$  und  $0.39$  ppm (je Integral zwei,  $^2J_{HH} = 11.0$  bzw.  $11.3$  Hz) und ein Signal für die betreffenden Kohlenstoffatome, welches im Vergleich zur entsprechenden Resonanz für das Methylen-Kohlenstoffatom im Komplexfragment 1 mit  $\delta_C = 55.3$  ppm etwas zu tieferem Feld verschoben ist. Die phosphorgebundene Methylen-Einheit wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Multiplett bei  $0.86$ – $0.90$  ppm detektiert. Das zugehörige Signal für das Kohlenstoffatom wird ausschließlich über das HMQC-Spektrum bei  $11.4$  ppm gefunden. Das Signal für das Methin-Proton erscheint bei  $\delta_H = 5.14$  ppm und das betreffende Kohlenstoffatom als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{CP} = 64.4$  Hz bei  $\delta_C = 105.6$  ppm. Die Werte liegen in einem vergleichbaren Bereich wie die von literaturbekannten Phosphoniomethyliden-Komplexen.<sup>[302,304,105b]</sup> Zum Vergleich: für an Zirkoniumzentren gebundene Alkyliden-Gruppen werden meist Signale von  $\delta_H > 8$  ppm und  $\delta_C > 200$  ppm gefunden.<sup>[174,295]</sup>

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Diethylether/Pentan-Mischung (1:1) bei  $-23^\circ\text{C}$  erhalten. Relevante Bindungslängen der Verbindung sind in Tabelle 23 aufgelistet, relevante Bindungs- und Torsionswinkel finden sich in Tabelle 24. Eine Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 41 wiedergegeben. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Komplexfragment 2 ist das Zirkoniumzentrum vom CpPN-Chelatliganden und zwei Neosilyl-Gruppen pseudotetraedrisch verzerrt umgeben.

**Tabelle 23:** Relevanten Bindungslängen der Verbindung  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH}_2\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  in Å.

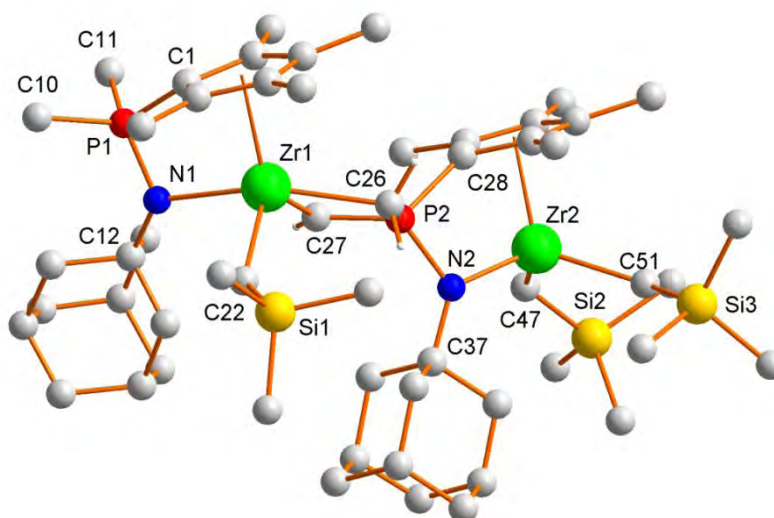
	Fragment 1		Fragment 2
Zr1-C <sub>Cp</sub> <sup>41</sup>	2.483(7)–2.700(7)	Zr2-C <sub>Cp</sub> <sup>41</sup>	2.440(7)–2.555(7)
Zr1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.308	Zr2-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.185
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>42</sup>	1.43(5)	C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>42</sup>	1.43(5)
$\Delta_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}})$ <sup>43</sup>	0.05(2)	$\Delta_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}})$ <sup>43</sup>	0.06(2)
Zr1-N1	2.368(7)	Zr2-N2	2.102(6)
P1-N1	1.601(7)	P2-N2	1.702(7)
P1-C1	1.743(8)	P2-C28	1.837(7)
Zr1-C27	2.158(7)	Zr2-C47	2.297(8)
Zr1-C26	2.403(8)	Zr2-C51	2.250(9)
P2-C26	1.770(8)		
P2-C27	1.668(9)		
Zr1-C22	2.318(7)		
P1-C10	1.828(9)		
P1-C11	1.791(8)		

<sup>41</sup> = Bereich der C<sub>Cp</sub>-Zr-Abstände; <sup>42</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>43</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände.

Das Koordinationspolyeder im Komplexfragment 1 liegt mit einem ADDISON-Parameter<sup>[247]</sup> von  $0.49$  genau zwischen einer trigonal-bipyramidalen und einer quadratisch-pyramidalen Umgebung des Zirkoniumatoms. Der permethylierte Cp-Ring nimmt durch seinen hohen sterischen Anspruch in einer trigonal-bipyramidalen Beschreibung des Koordinationspolyeders eine äquatoriale Position ein, während er in einer quadratisch-



pyramidalen Auslegung die apikale Position belegen würde. Der größte Winkel am Zirkoniumatom wird von den Atomen N1 und C26 eingeschlossen ( $\angle(\text{N1-Zr1-C26}) = 156.6(3)^\circ$ ), so dass das Phosphazen-Stickstoffatom und die phosphorgebundene Methylen-Einheit pseudoaxiale Positionen belegen bzw. in pseudobasalen Positionen den größten Winkel am Metallzentrum einschließen. Beide Cp-Ringe koordinieren mit einer Haptizität von fünf an die jeweiligen Zirkoniumatome. Dies bestätigen die Bindungsabstände zwischen den  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatomen und den jeweiligen Zirkoniumatomen, die beim Komplexfragment 1 zwischen 2.483(7)–2.700(7) Å und beim Komplexfragment 2 zwischen 2.440(7)–2.555(7) Å liegen. Auch die mittleren  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängen von 1.43(5) Å bei gleichzeitig maximalen Bindungslängendifferenzen zwischen 0.05(2) und 0.06(2) Å stützen diese Interpretation der Bindungssituation.



**Abbildung 41:** Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH}_2\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{-Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  (per Definition wird die linke Komplexhälfte als Komplexfragment 1 bezeichnet, die rechte als Komplexfragment 2; siehe auch Schema 29).

In der stärkeren Varianz der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Zr}$ -Bindungslängen des Komplexfragments 1 spiegelt sich der deutlich höhere sterische Anspruch der Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom wieder. Die Abstände vom Zirkoniumatom zum  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}$  liegen bei  $d(\text{Zr1-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 2.308 \text{ Å}$  (Fragment 1) bzw.  $d(\text{Zr1-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 2.185 \text{ Å}$  (Fragment 2). Erwartungsgemäß ist der Abstand im Komplexfragment 2 deutlich geringer, was auf den formal dianionischen Liganden zurückgeführt werden kann. Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen betragen 2.368(7) Å (Zr1-N1; Fragment 1) und 2.102(6) Å (Zr2-N2; Fragment 2). Im Fragment 1 liegt die Bindungslänge damit eher im Bereich einer dativen N-Zr- $\sigma$ -Bindung.<sup>[135c]</sup> Der Zr-N-Bindungsabstand in der zweiten Komplexhälfte ist vergleichbar mit den  $\text{Zr-N}_{\text{Phosphazen}}$ -Abständen zu stark LEWIS-sauren Metallzentren:  $d(\text{Zr-N}) = 2.149(3) \text{ Å}$  in der Verbindung  $[\{(4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CSiMe}_3)\text{PPh}_2=\text{NMe}_3\}\text{ZrCl}_3]$ <sup>[305]</sup> und liegt von der Größenordnung im oberen Bereich einer amidischen Zr-N-Bindung.<sup>[249]</sup> Durch die kürzeren Bindungen von Zirkoniumatom zu den Haftatomen ist der Bisswinkel  $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-N})$  in der zweiten Komplexhälfte mit  $97.8^\circ$  deutlich größer als in der ersten ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-N}) = 93.9^\circ$ ). Die Zr-C-Bindungen zu den Neosilyl-Substituenten weisen Längen zwischen 2.297(8)–2.318(7) Å auf und liegen damit in einem üblichen Bereich, wie

sie in strukturell verwandten Verbindungen wie z. B.  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\text{dmpe})]$  ( $\text{dmpe} = 1,2$ -Bisdimethylphosphanyl)ethan);  $d(\text{Zr-C}) = 2.215\text{--}2.322 \text{ \AA}$ )<sup>[176]</sup> gefunden werden.

Die Bindungslänge zwischen dem Zirkoniumatom und dem Kohlenstoffatom der phosphorgebundenen Methyleninheit liegt mit  $d(\text{Zr1-C26}) = 2.403(8) \text{ \AA}$  etwas oberhalb des für eine Zr-C-Einfachbindung erwarteten Abstandes. Dies ist auf drei Gründe zurückzuführen: 1) Einnahme der pseudoaxialen Position im Komplexfragment 1, 2) die *trans*-Position zum Phosphazenen-Stickstoffatom (*trans*-Einfluss) und 3) die sterisch überfüllte Koordinationssphäre des Komplexfragments. Im Gegensatz dazu ist die Zr-C-Bindung zum phosphorgebundenen Methin-Kohlenstoffatom mit  $d(\text{Zr1-C27}) = 2.158(7) \text{ \AA}$  um etwa 9% kürzer als es in Verbindungen mit typischer Zr-C-Einfachbindung zu sekundären Alkylen gefunden wird (z. B.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CPh}_2\text{H})_2]$ ,  $d(\text{Zr-C}) = 2.379(6) \text{ \AA}$ ).<sup>[306]</sup> Die Bindungslänge liegt im gleichen Bereich wie sie für das FISCHER-Typ-Carben<sup>[307]</sup>  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)\text{Zr}=\text{C}(\text{H})\text{O-ZrCp}^*_2(\text{I})]$  ( $d(\text{Zr-C}) = 2.117(7) \text{ \AA}$ ) oder für das Phosphoniomethyliden  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}=\text{CHPPH}_3(\text{Cl})]$  ( $d(\text{Zr-C}) = 2.152(8) \text{ \AA}$ )<sup>[299]</sup> berichtet wurde. Der Bindungsabstand ist ebenfalls kürzer als in dem Bisphosphoranimino-Alkyliden  $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{PPh}_2=\text{NAd})_2-\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\}(\text{CH}_2\text{Ph})]$ <sup>[297]</sup> ( $d(\text{Zr}=\text{C}) = 2.208 \text{ \AA}$ ), in welchem die starke  $\pi$ -Carben-Donation durch die Darstellung einer formalen C=Zr-Doppelbindung in der Strukturformel der Verbindung betont wird. Auf der anderen Seite ist der Abstand aber z. B. deutlich länger als in dem SCHROCK-Typ-Alkyliden **26** (Abbildung 40, Kapitel 10.3) mit  $d(\text{Zr-C}) = 2.024(4) \text{ \AA}$ .<sup>[295]</sup>

**Tabelle 24:** Relevante Bindungswinkel und Torsionswinkel der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)-\{\mu\text{-CH}_2, \mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  (siehe Abbildung 41) in °

	Fragment 1		Fragment 2
$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr1-N1}$	93.9	$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr2-N2}$	97.8
$\text{C10-P1-C11}$	100.6(4)	$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr2-C47}$	112.9
$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr1-C22}$	118.4	$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr2-C51}$	116.0
$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr1-C26}$	127.2	$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-C28-P2}$	155.2
$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr1-C27}$	105.8	$\text{N2-Zr2-C47}$	108.8(2)
$\text{N1-Zr1-C26}$	156.6(3)	$\text{N2-Zr2-C51}$	117.4(3)
$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-C1-P1}$	160.3	$\text{C26-Zr2-C27}$	100.8(4)
$\text{N1-Zr1-C22}$	93.3(3)	$\text{C28-P2-N2-C37}$	171.7(6)
$\text{N1-Zr1-C27}$	87.3(3)	$\text{C28-P2-N2-Zr2}$	4.5(3)
$\tau = (\alpha - \beta)/60^{44}$	0.49	$\text{C27-P2-N2-Zr2}$	120.6(4)
$\text{C1-P1-N1-C14}$	137.2(4)	$\sum \text{N}^{45}$	359(2)
$\text{C1-P1-N1-Zr1}$	4.2(4)	$\sum \text{C27}^{46}$	360(2)
$\text{Ebene}(\text{C1-P1-N1-Zr1})\text{-Ebene}(\text{C28-P2-N2-Zr2})$	62.6(2)		
$\text{C26-Zr1-C27}$	70.8(3)		
$\sum \text{N}^{45}$	359(2)		

<sup>44</sup> =  $\alpha$  und  $\beta$  sind die beiden größten Winkel um das Zentralmetall,  $\tau$  = Addison-Parameter; <sup>45</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom;

<sup>46</sup> = Winkelsumme um das Kohlenstoffatom.

Der Bindungsabstand  $d(\text{P2-C27}) = 1.668(9) \text{ \AA}$  ist deutlich kürzer als alle anderen P-C-Bindungsabstände ( $1.770(8)\text{--}1.828(9) \text{ \AA}$ ) und indiziert eindeutig einen Doppelbindungscharakter (P=C-Doppelbindung:  $1.67 \text{ \AA}$ )<sup>[197]</sup> Die elongierten Bindungslängen  $d(\text{N2-P2}) = 1.702(7) \text{ \AA}$  und  $d(\text{C28-P2}) = 1.837(7) \text{ \AA}$ , die beide klar einer Einfachbindung

entsprechen,<sup>[308,197]</sup> und die bereits beschriebene kurze, amidische Zr2-N2-Bindung bestätigen das Bild von einem hohen Anteil der Resonanzstruktur, in der zwischen dem Phosphoratom P2 und dem Methin-Kohlenstoffatom C27 eine Doppelbindung existiert. Als Resonanzstruktur mit schwächerem Anteil kann demnach die Resonanzstruktur formuliert werden, bei der zwischen dem Zirkoniumatom Zr1 und dem Methin-Kohlenstoffatom C27 eine Doppelbindung vorliegt, wobei dann das Phosphoratom P2 formal positiv geladen ist. Die Winkelsumme um das Methin-Kohlenstoffatom zeigt mit  $360(2)^\circ$  planare Geometrie und bestätigt die mögliche Konjugation entlang der Zr1-C27-P2-Achse. Es soll betont werden, dass eine Konjugation entlang der Konnektivitäten Zr1-C27-P2-N2-Zr2 auszuschließen ist, da der Torsionswinkel  $\angle(\text{C27-P2-N2-Zr2}) = 120.6(4)^\circ$  beträgt.

Für das Komplexfragment 1 wird mit  $d(\text{P1-N1}) = 1.601(7) \text{ \AA}$ , wie für CGCs der 4. Gruppe mit dem CpPN-Liganden üblich, eine relativ kurze Phosphor-Stickstoff-Bindung gefunden, die eher im Bereich einer P-N-Doppelbindung anzusiedeln ist.<sup>[309]</sup> Im Einklang damit ist auch die P1-C<sub>Cp</sub>-Bindungslänge ( $d(\text{C1-P1}) = 1.743 \text{ \AA}$ ) gegenüber dem zugrundeliegenden Ligandensystem mit formaler P=C-Doppelbindung elongiert.

Der Bisswinkel, der am Zirkoniumzentrum Zr1 von den Kohlenstoffatomen C27 und C26 eingeschlossen wird  $\angle(\text{C27-Zr1-C26}) = 70.8(3)^\circ$ , ist im gleichen Bereich wie derjenige, welcher in der verwandten Klasse der Iminophosphonamido-Komplexen der 4. Gruppe gefunden wird ( $69.5\text{--}71.5^\circ$ ).<sup>[248]</sup> Dennoch unterscheiden sich die beiden Systeme in der Tatsache, dass entlang der C-P-C-Einheit im Gegensatz zu der N-P-N-Einheit in Iminophosphonamiden keine Konjugation vorliegt.

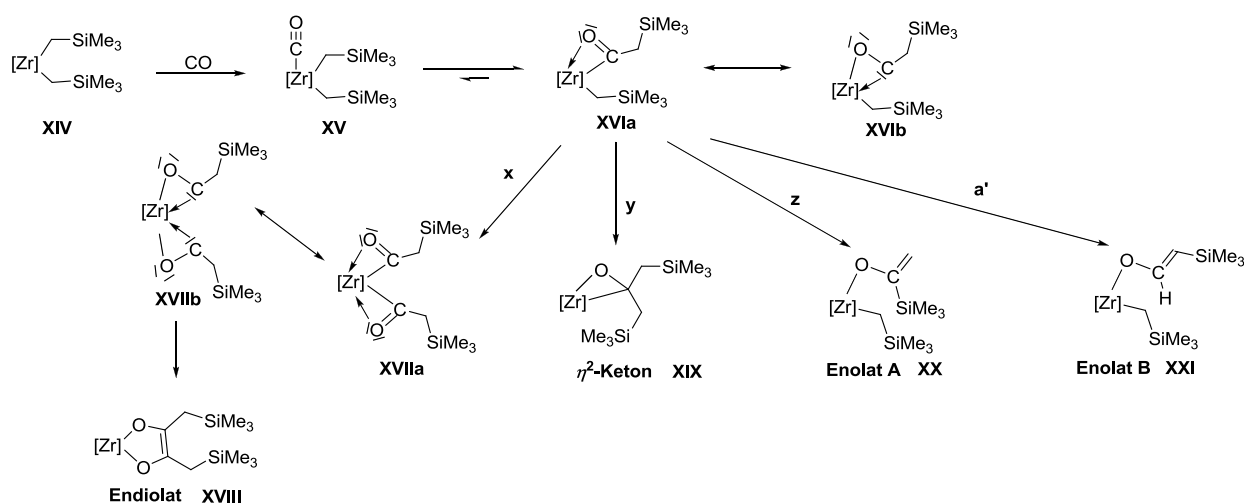
Das Komplexfragment 2 des Komplexes  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH},\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  zeigt bezüglich der geometrischen Eigenschaften alle Charakteristika klassischer CpSiN-Komplexe (vergleichbare Cp-Zr- und N-Zr-Bindungslängen sowie ähnlicher Bisswinkel). Aus diesem Grund wurde die katalytische Aktivität des Alkylidens in der Ethenpolymerisation getestet (Bedingungen: 4  $\mu\text{mol}$  Alkyliden, 4  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^F]$ , Toluol, RT, 30 min). Dabei wurde bewusst  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^F]$  als Cokatalysator verwendet, da mit dem Trityl-Kation eine sterisch anspruchsvolle LEWIS-Säure vorliegt, die gegebenenfalls dazu in der Lage ist selektiv eine Alkylgruppe von dem Komplexfragment 2 zu abstrahieren. Die Katalysatorkombination  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH},\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^F]$  zeigte allerdings keine Aktivität in der Polymerisationskatalyse.

## 10.4 Weitere Reaktivitätsstudien

### 10.4.1 Umsetzungen mit Kohlenmonoxid

#### Einleitung

Die migratorische Insertion von CO in eine Metall-Kohlenstoffbindung ist der Schlüsselschritt in einigen industriell relevanten Carbonylierungsreaktionen wie z. B. dem MONSANTO-Verfahren oder der Hydroformylierung.<sup>[310]</sup> Während in den genannten technisch bedeutsamen Carbonylierungsreaktionen späte Übergangsmetalle dominieren, sind die meisten Alkyl-Komplexe der frühen Übergangsmetalle sowie Lanthanoide und Actinoide ebenfalls zur CO-Insertion befähigt. Welche mechanistischen Details bei der CO-Insertionsreaktion eine Rolle spielen können, ist in Schema 31 beispielhaft anhand eines *Neosilyl*-Zirkonium-Komplexes **XIV** dargestellt. Interessanterweise zeigen Carbonylierungsreaktionen anhand von Komplexen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})(\text{R},)]$ , dass CO-Insertionen bevorzugt in die M-C-Bindung des sterisch anspruchsvollsten metallgebundenen Alkyl-Substituenten stattfinden ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3 > \text{Me}$ ),<sup>[311]</sup> womit *Neosilyl*-Komplexe gut geeignete Komplexverbindungen für erste Testreaktionen darstellen sollten. Im ersten Schritt des Mechanismus koordiniert ein CO-Molekül an das Zirkoniumzentrum unter Bildung eines Carbonyl-Komplexes **XV**.<sup>[312]</sup> Dieser Schritt wird bei der Verwendung von Komplexen der 4. Gruppe üblicherweise als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Die anschließende Wanderung des Alkyl-Substituenten an das Kohlenstoffatom des *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden ist i. d. R., trotz ihrer Reversibilität, nur mit einer sehr geringen Aktivierungsbarriere versehen und führt zur Bildung eines Acyl-Komplexes **XVIa**.



**Schema 31:** Mechanismus der CO-Insertionsreaktion mit Schwerpunkt auf eine Übersicht über mögliche Folgereaktionen des CO-Primärinsertionsproduktes (des Acyl-Zirkonium-Komplexes).

Für Acyl-Komplexe von frühen Übergangsmetallen, Lanthanoiden und Actinoiden wird normalerweise eine  $\eta^2$ -Koordination über das Kohlenstoff- und das daran gebundene Sauerstoffatom beobachtet. Diese Komplexe sind oft sehr reaktiv und können eine variantenreiche Folgechemie zeigen, die meist durch die carbenoide Resonanzstruktur **XVIb** geprägt ist.<sup>[313]</sup> Im Acyl-Komplex **XVIa/b** ist ein weiterer Alkyl-Substituent am

Zirkoniumatom gebunden, der prinzipiell ebenfalls zur CO-Insertion befähigt ist. Eine zweite CO-Insertion würde zur Bisacyl-Spezies **XVIIa** führen (Route **x**), die in Resonanz mit einer formalen Bisoxycarben-Struktur **XVIIb** steht. Letztere ist in diesem Fall für die im Allgemeinen beobachtete thermodynamische Instabilität dieser Bisacyl-Zwischenstufe verantwortlich, die eine stark ausgeprägte Dimerisierungstendenz aufweisen.<sup>[314]</sup> Als Dimerisierungsprodukt wird üblicherweise ein koordiniertes Endiolat **XVIII** gefunden. Dieser Reaktionspfad ist für frühe Übergangsmetalle einer derjenigen, die am häufigsten beobachtet werden.

Ein andere Folgereaktion des Monoacyl-Komplexes **XVIa/b**, die ebenfalls sehr häufig für frühe Übergangsmetall-Komplexe gefunden wird, ist die intramolekulare Alkylierung des Acyl-Kohlenstoffatoms durch die zweite zirkoniumgebundene Alkylgruppe, in deren Folge ein  $\eta^2$ -koordiniertes Keton (**XIX**) gebildet wird (**y**).<sup>[312,313]</sup> Ausgehend von der Acyl-Zwischenstufe **XVIa/b** werden ebenfalls oft einfache Umlagerungsprozesse wie 1,2-Silylshifts **z** oder 1,2-H-Shifts **a'** beobachtet, die zur Bildung von Enolaten des Typs A (**XX**) oder B (**XXI**) führen können.<sup>[313]</sup>

### Durchgeführte Reaktionen

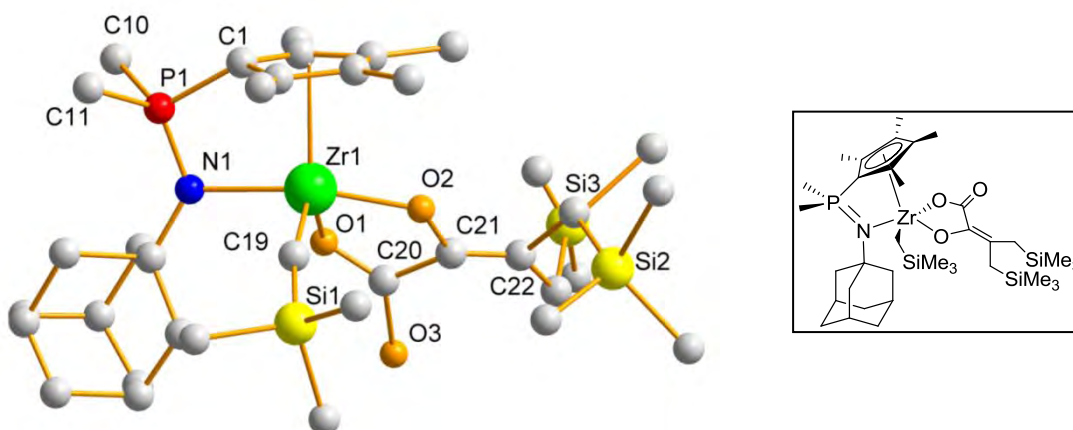
Die ersten Testreaktionen wurden zunächst allesamt im NMR-Maßstab bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung durchgeführt, wobei die CO-Einleitungszeit 5 min betrug. Es zeigte sich, dass bei der Verwendung der Komplexe [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>\*</sup> und [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] unselektive Reaktionen beobachtet wurden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wurden für die Reaktionsprodukte bei Verwendung von [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] vier signifikante Signale zwischen 9.2-15.5 ppm (Hauptsignal bei 15.5 ppm mit einem Integralanteil von 55%) und bei Verwendung von [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] sogar zehn signifikante Signale im Bereich zwischen -3 und 15 ppm detektiert. Diese Beobachtungen zeigen, dass CpPN-Alkyle eine Reaktivität gegenüber CO aufweisen, wobei allerdings Produktmischungen erhalten werden. Interessanterweise war es erneut der Komplex [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], der zu einer hochselektiven Umsetzung führte und sich bei Reaktivitätsstudien und Derivatisierungsreaktionen der 4. Gruppe zunehmend zu etablieren scheint. Bei der Einleitung von CO erfolgte ein Farbumschlag von Hellgelb nach Orangebraun und als Reaktionsprodukt wurde eine Spezies indiziert, die im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von  $\delta_P = 8.7$  ppm aufweist. Da es gelungen ist, das Reaktionsprodukt kristallographisch zu charakterisieren, soll aufgrund der Komplexität der erhaltenen Molekülstruktur zunächst die charakterisierte Verbindung vorgestellt werden, bevor auf spektroskopische Details eingegangen wird.

### Kristallstrukturanalyse

Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Hexan-Lösung bei -30°C erhalten. Die Darstellung der Molekülstruktur findet sich in Abbildung 42. Daraus geht hervor, dass das Dianion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten 2-Hydroxy-Carbonsäure und eine Neosilyl-Gruppe neben dem CpPN-Chelatliganden in einem trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeder an das Zirkoniumatom koordiniert sind. Dabei werden die axialen Positionen von dem Phosphazenen-Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom der Enolat-Gruppe

\* L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NrBu.

eingenommen. Dadurch wird eine ungünstige sterische Repulsion der  $\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe mit dem CpPN-Liganden vermieden, die bei Besetzung der Carboxyl-Gruppe in der axialen Position eine größere Rolle spielen würde.



**Abbildung 42:** Molekülstruktur von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$ .

So hilfreich das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bei der Aufklärung der Konnektivität der Verbindung  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]^*$  war, so konnte aufgrund einer starken Verzwillingung und dem Auftreten von intensitätsstarken Satelliten dennoch die Molekülstruktur nicht mit hinreichender Präzision verfeinert werden. Mit einem  $R_1$ -Wert von 14.4% und einem  $R_2$ -Wert von 41.7% ist es wenig sinnvoll die Bindungslängen und Bindungswinkel der Molekülstruktur von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$ , die mit verschiedenen *restraints* angepasst werden mussten, für eine detaillierte Strukturdiskussion zu verwenden.

### NMR-spektroskopische Charakterisierung

Klar ersichtlich ist, dass in dem Reaktionsprodukt  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  ausgehend von der Trineosilyl-Spezies  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  insgesamt drei CO-Moleküle insertiert worden, wobei innerhalb der zirkoniumgebundenen Substituenten in der gegenüberliegenden Hemisphäre zum CpPN-Liganden offenbar mehrere Umlagerungen stattgefunden haben. Bevor mögliche Bildungsmechanismen diskutiert werden, sollen zunächst die spektroskopischen Daten als Argumente vorgetragen werden, welche die Bildung des in Abbildung 42 dargestellten Komplexes  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (Abbildung 42) als Ergebnis der rudimentären Kristallstrukturanalyse stützen. Im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) werden im Einklang mit  $C_1$ -Symmetrie vier Signale für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 2.06, 2.11, 2.13$  und  $2.15$  ppm), zwei Signale für die  $\text{Me}_{\text{A}}\text{Me}_{\text{B}}\text{P}$ -Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 1.24$  und  $1.27$  ppm), vier Signale für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome ( $\delta_{\text{C}} = 10.8, 11.1, 13.2$  und  $13.9$  ppm), zwei Signale für die  $\text{Me}_{\text{A}}\text{Me}_{\text{B}}\text{P}$ -Kohlenstoffatome ( $\delta_{\text{C}} = 21.8$  und  $22.2$  ppm) und schließlich fünf Signale für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome ( $\delta_{\text{C}} = 86.4, 122.1, 124.2, 125.1$  und  $131.3$  ppm) gefunden. Der Verschiebungswert für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom bei  $86.4$  ppm mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{\text{CP}}$  von  $116.5$  Hz ist, auf Basis bisheriger Erfahrungswerte, ein Hinweis

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

auf das Vorliegen einer  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden an das Zirkoniumzentrum. In Übereinstimmung mit der dargestellten Molekülstruktur von  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  werden drei Signale für die verschiedenen  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen, sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- ( $\delta_{\text{H}} = 0.29, 0.32$  und  $0.33$  ppm) als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{C}} = 0.3, 0.4$  und  $3.2$  ppm) gefunden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR- und HMQC-Spektrum werden Signale für quartäre, olefinische Kohlenstoffatome bei  $\delta_{\text{C}} = 106.2$  (C22; siehe Abbildung 42) und  $152.0$  ppm (C21) detektiert, wobei der Tieffeldshift der zuletzt genannten Resonanz der Enolat-Struktur Rechnung trägt. Zusätzlich wird eine Resonanz für ein quartäres Kohlenstoffatom bei  $167.6$  ppm gefunden, welche in dem zu erwartenden Bereich für ein carboxylisches Kohlenstoffatom liegt.<sup>[315]</sup> Infolge der  $C_1$ -Symmetrie sind die Protonen in den drei Methylen-Einheiten diastereotop, wodurch insgesamt 6 Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{H}} = 1.71, 1.87, 2.24$  und  $2.28$  ppm mit  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten zwischen  $10.6$ - $14.3$  Hz für  $\text{C}_{\text{qu}}\text{CH}_A\text{H}_B\text{SiMe}_3$ ;  $\delta_{\text{H}} = 4.34$  und  $4.54$  ppm für  $\text{ZrCH}_A\text{H}_B\text{SiMe}_3$ , Multiplizität: Singulett) und drei Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektiert werden ( $\delta_{\text{C}} = 23.1$  und  $24.5$  ppm für  $\text{C}_{\text{qu}}\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  und  $83.2$  ppm für  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ). Die diastereotopen Methylen-Protonen der  $\text{ZrCH}_A\text{H}_B\text{SiMe}_3$ -Gruppe zeigen im HMBC-Spektrum „*through-metal-coupling*“, wobei Kreuzsignale zwischen beiden Methylen-Protonen mit jeweils dem Kohlenstoffatom der Enolat- und der Carboxylat-Gruppe gefunden werden. Damit ist in Lösung eine Molekülstruktur analog der im Festkörper gefundenen verifiziert.

Auffällig ist, dass das zirkoniumgebundene Methylen-Kohlenstoffatom genauso wie die daran gebundenen Protonen deutlich weiter tieffeldverschoben sind als erwartet. Zusätzlich zeigen die diastereotopen Protonen keine beobachtbare geminale Spin-Spin-Kopplung. Die beobachteten Tieffeldshifts in der Methylengruppe, sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum könnten als Indizien für eine  $\alpha$ -H-agostische Wechselwirkungen aufgefasst werden.<sup>[133]</sup> Als Referenz kann z. B. ein 14VE-Komplex des Niobs Erwähnung finden, in dem eine  $\alpha$ -H-agostische Wechselwirkung zu einem Proton der Methylen-Einheit der metallgebundenen Ethyl-Gruppe beobachtet wird, die für das betreffende Methylen-Proton und -Kohlenstoffatom zu tieffeldverschobenen Resonanzen bei  $\delta_{\text{H}} = 3.84$  und  $\delta_{\text{C}} = 86.5$  ppm führen.<sup>[316]</sup> In  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  wird der weitaus üblichere Fall beobachtet, dass die agostischen Wechselwirkungen bei RT auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst sind, was letztlich dazu führt, dass für beide Methylen-Protonen gemittelte Werte für die chemischen Verschiebungen gefunden werden.<sup>[317]</sup> Für den Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  wurde sogar der „Extremfall“ beobachtet, dass beide Methylen-Protonen im Festkörper jeweils an  $\alpha$ -H-agostischen Wechselwirkungen partizipieren.<sup>[318]</sup> Agostische Wechselwirkungen lassen sich oft bei niedrigen Temperaturen NMR-spektroskopisch nachweisen.<sup>[319]</sup> Bei der Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums bei  $-80^\circ\text{C}$  zeigte sich eine extreme Verbreiterung der bei RT sehr scharfen Signale für die zirkoniumgebundenen Methylen-Protonen,<sup>[320]</sup> die auf eine bevorstehende Signaldekoaleszenz hindeuten. Im bei  $-80^\circ\text{C}$  aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnten sogar bereits basisliniengetrennte Signale für verschiedene Spezies aufgelöst werden. So werden neben dem Hauptsignal bei  $11.7$  ppm (60% Integralanteil,  $d^8$ -Toluol) zwei neue breite, intensitätsgleiche Signale (je Integralanteil 20%) bei  $\delta_{\text{P}} = 12.3$  und  $17.8$  ppm gefunden. Die Signale könnten theoretisch den entsprechenden Diastereomeren zugesprochen werden, welche entstehen wenn entweder

$H_A$  oder  $H_B$  (zwei intensitätsgleiche Signale bei 12.3 und 17.8 ppm) oder sogar beide Protonen (Signal bei 11.7 ppm) der  $CH_AH_BSiMe_3$ -Gruppe gleichzeitig mit dem asymmetrisch koordinierten Zirkoniumatom interagieren. Ein dermaßen starker Einfluss auf die  $^{31}P$ -NMR-Verschiebung wäre allerdings nicht zu erwarten.

Wie passt das bei RT im  $^1H$ -NMR-Spektrum nicht vorhandene Kopplungsmuster in diese Überlegung?  $^2J_{HH}$ -Kopplungskonstanten sind von vielen verschiedenen Faktoren abhängig wie z. B. den Diederwinkeln zu vicinalen Substituenten,<sup>[321]</sup> der Elektronegativität der vicinal gebundenen Substituenten<sup>[322]</sup> oder hyperkonjugativen Effekten.<sup>[323]</sup> Eine starke Abhängigkeit besteht von dem Winkel, welcher am betreffenden Kohlenstoffatom von den beiden diastereotopen Protonen aufgespannt wird.<sup>[324]</sup> In einer bestimmten Konstellation der diastereotopen Protonen zueinander sowie zu den benachbarten Atomen wäre eine sehr kleine Kopplungskonstante oder sogar ein Wert von Null möglich. Ein häufig beobachteter spektroskopischer Befund beim Auftreten  $\alpha$ -H-agostischer Wechselwirkungen ist eine reduzierte  $^2J_{HH}$ -Kopplungskonstante zwischen den zwei beteiligten Protonen einer Methylen-Einheit (z. B.  $^2J_{HH} = 2.1$  Hz in  $[\{C_5H_4(CH_2)_3NCH_3\}Zr(CH_AH_BSiMe_3)_2]$ ).<sup>[325]</sup> Diese Verringerung der Kopplungskonstante resultiert aus einer partiellen  $sp^2$ -Hybridisierung des betreffenden Methylen-Kohlenstoffatoms, die eine unmittelbare Folge der Verkleinerung des Zr-C-H-Winkels darstellt. Die  $sp^2$ -Hybridisierung hat einen signifikanten Einfluss auf den H-C-H-Winkel und beeinflusst auf diese Weise den Wert der Kopplungskonstante.

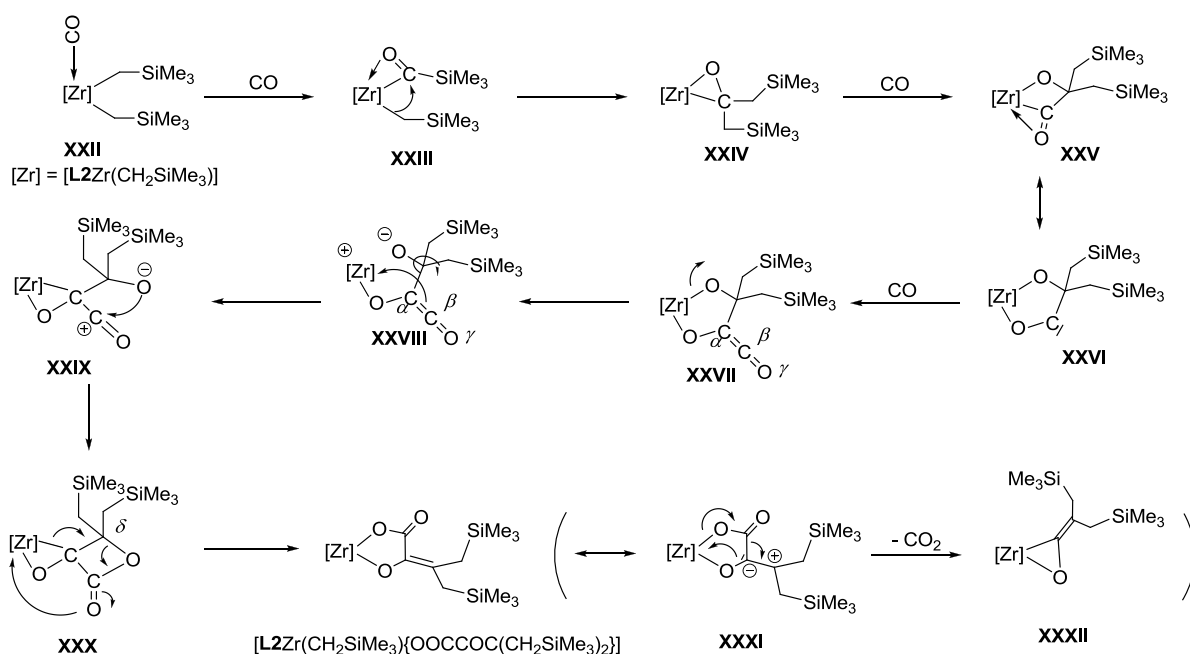
Bestärkt wird die Hypothese einer  $\alpha$ -agostischen Wechselwirkung durch den aufgeweiteten Zr-C-Si-Bindungswinkel von  $\sim 165^\circ$  in der zirkoniumgebundenen  $CH_2SiMe_3$ -Gruppe der kristallographisch bestimmten Molekülstruktur. Aufgeweitete M-C-Si-Winkel sind übliche Strukturmerkmale von Molekülstrukturen, in denen  $\alpha$ -H-agostische Wechselwirkungen beobachtet werden.<sup>[176]</sup> In dieser extremen Form ( $> 160^\circ$ ) liegen sogar üblicherweise die betreffenden Struktur motive in Alkyliden-Komplexen ( $Zr=CH-SiMe_3$ ).<sup>[174]</sup> Eine Alkyliden-Bildung kann jedoch ausgeschlossen werden, da ansonsten deutlich tieffeldverschobenere Signale, vor allem im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erwartet werden sollten. Zudem deuten die spektroskopischen Daten auf eine formal zweifach deprotonierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte 2-Hydroxy-Carbonsäure hin, womit die Ladungsbilanz im Falle eines zusätzlich gebundenen Alkylidens nicht stimmen würde. Ohnehin kann die Argumentation über die Aufweitung des Zr-C-Si-Bindungswinkels, aufgrund der schlechten Strukturlösung, nur als grober Anhaltspunkt dienen, der aber in diesem Fall mit den NMR-spektroskopischen Befunden konsistent ist.

Das Vorliegen von  $\alpha$ -H-agostischen Wechselwirkungen in  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)\{OCCOC(CH_2SiMe_3)_2\}]$  (Abbildung 42) wäre auf Basis der formalen Elektronenzahl am Zirkoniumzentrum nicht zu erwarten gewesen, da Komplexe der 4. Gruppe mit 16 VE i. d. R. elektronisch ausreichend gesättigt sind.<sup>[326]</sup> So sind es üblicherweise Komplexe die  $\leq 14$  VE besitzen, in denen agostische Wechselwirkungen beobachtet werden.<sup>[327]</sup> In Einzelfällen sind aber auch Beispiele für Komplexe mit 16 VE in der Literatur beschrieben worden.<sup>[328]</sup> Für eine tiefergehende Diskussion wäre eine qualitativ hochwertigere Einkristallstrukturanalyse notwendig, aus der exakte Aussagen zu den Bindungslängen der vom Zirkoniumzentrum zu den Haftatomen ausgehenden Bindungen hervorgehen.



### Diskussion des Bildungsmechanismus von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$

Der postulierte Bildungsmechanismus der Verbindung  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  ist in Schema 32 dargestellt. Wie in Kapitel 8 berichtet wurde, zeigen die CpPN-*Neosilyl*-Komplexe bei RT eine dynamische Isomerisierung, bei der ein  $\eta^5$ -Halbsandwich-Komplex (KZ = 6), in einem auf der NMR-Zeitskala schnellen Gleichgewicht, mit einem  $\eta^5:\eta^1$ -koordinierten Chelatkomplex (KZ = 7) äquilibriert (Schema 22, Kapitel 8). Da das Zirkoniumatom im  $\eta^5:\eta^1$ -koordinierten Chelatkomplex über keine freie Koordinationsstelle verfügt, ist davon auszugehen, dass die CO-Koordination ausschließlich an den im Gleichgewicht vorhandenen Halbsandwich-Komplex erfolgt, wobei die Spezies **XXII** gebildet wird. Im nächsten Schritt erfolgt die Insertion eines CO-Moleküls in die Zr-C-Bindung einer *Neosilyl*-Gruppe, wobei der  $\eta^2$ -Acyl-Komplex **XXIII** entsteht. Anschließend findet eine intramolekulare Alkylierung unter Bildung des  $\eta^2$ -Keton-Komplexes **XXIV** statt.



**Schema 32:** Vorgeschlagener Bildungsmechanismus für  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$ ; in Klammern: möglicher Zerfallsweg.

Bis zu diesem Schritt wird mechanistisch klassische CO-Insertionschemie der 4. Gruppe beobachtet. Der  $\eta^2$ -Keton-Komplexes **XXIV** insertiert ein zweites Molekül CO selektiv in die Zr-C-Bindung des koordinierten Ketons. Dabei wird die Spezies **XXV** gebildet, welche sich über zwei Resonanzstrukturen formulieren lässt, von der die carbenoide Grenzform **XXVI** bestimmend für den weiteren Verlauf des Mechanismus ist. Die bisher dargestellten Reaktionsschritte wurden ähnlich für den CO-Insertionsmechanismus unter Verwendung des Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaMe}_4]$  beschrieben.<sup>[329]</sup> Die nun ablaufende formale CO-CO-Kupplungsreaktion von **XXVI** nach **XXVII** ist für  $\eta^2$ -Acyl-Komplexe früher Übergangsmetalle sowie von Lanthanoiden und Actinoiden ebenso gut in der Literatur dokumentiert.<sup>[330]</sup> Der weitere Reaktionsverlauf ausgehend von Komplex **XXVII** zum isolierten Reaktionsprodukt  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (Schema 32) wurde

schließlich auf Basis chemisch plausibler Reaktionsschritte gedanklich konstruiert. Zunächst dissoziiert die Zr-O-Bindung des Enolats unter Bildung einer formal kationischen Zirkoniumspezies **XXVIII**, wobei die Dissoziation durch den *trans*-Einfluss des Phosphazenen-Donors begünstigt wird. Diese Zwischenstufe wird entscheidend stabilisiert durch die partielle Delokalisation der positiven Ladung über das CpPN-Ligandenregime. In dem Keten-Strukturelement wird üblicherweise eine negative Partialladung am  $\alpha$ -Kohlenstoff- und  $\gamma$ -Sauerstoffatom gefunden, während eine positive Partialladung an dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom lokalisiert ist.<sup>[331]</sup> Bedingt durch diese Polarität der Keten-Funktionalität ist das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, nach Konformationsänderung durch Rotation um die OC-CO-Bindungsachse, zur Koordination an das Zirkoniumatom befähigt (**XXVIII**  $\rightarrow$  **XXIX**). Anschließend erfolgt ein intramolekularer nukleophiler Angriff des Enolat-Sauerstoffatoms am  $\beta$ -Kohlenstoffatom des koordinierten Ketens, wobei der Tetrazyklus **XXX** gebildet wird. Aus einem abschließenden Umlagerungsprozess, der dadurch begünstigt wird, dass die intermediär gebildete positive Partialladung am  $\delta$ -Kohlenstoffatom durch einen doppelten  $\beta$ -Silyl-Effekt stabilisiert wird, geht schließlich der Komplex  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]^*$  hervor.

Der Komplex  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  zeigt in Lösung nur eine eingeschränkte thermische Stabilität. So wurde nach einer Woche Lagerung der Verbindung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung bei RT im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine neue Spezies detektiert (Integralanteil 56%), die eine Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = 15.3$  ppm aufweist. Ausgehend von der mit  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  in Resonanz stehenden Grenzstruktur **XXXI** wäre eine konzertierte  $\text{CO}_2$ -Eliminierung zu **XXXII** ein naheliegender Zerfallsmechanismus.

Der im Schema 32 dargestellte Mechanismus deutet bereits indirekt auf mögliche Selektivitätsprobleme bei der Darstellung von Komplexen des Typs **XXII** (mit  $[\text{Zr}] = [\mathbf{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ ; **X** = **1**, **4**, etc.) hin, da bei einigen Zwischenstufen evtl. prekäre Energiebarrieren überwunden werden müssen (z. B. Bildung der zwitterionischen Spezies **XXVIII**) oder sogar alternative Reaktionspfade naheliegend sind (z. B. Bildung von Oxo-Komplexen aus der Zwischenstufe **XXV**).<sup>[329]</sup> Die gute Eignung des Komplexes  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  für Derivatisierungsreaktionen, wie z. B. den hier vorgestellten Umsetzungen mit CO wird hauptsächlich auf drei Faktoren zurückgeführt: 1) durch den permethylierten Cp-Ring ist die Koordinationssphäre des Zirkoniumzentrums besser abgeschirmt, wodurch Dimerisierungstendenzen unterbunden werden; 2) der Komplex besitzt keinen niederenergetischen, intramolekularen Zerfallsweg und 3) der Ligand verfügt über beide Ligandfunktionen über ein hohes Elektronendonorumvermögen. Letzteres kann zur Stabilisierung von Zwischenstufen (z. B. **XXVIII**) oder Inhibierung von Zerfallswegen beitragen („Oxo-Bildung“ aus **XXV**) und erhöht zugleich die Substratreaktivität durch Erhöhung des formalen „Carbanionen-Charakters“ der zirkoniumgebundenen Alkylgruppen.

Aus dem Zirkonium-Komplex  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  sollte nach Protonierung des (*O,O*)-Chelatliganden die Gewinnung einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten 2-Hydroxycarbonsäure möglich sein, womit die vermutlich nach Schema 23 ablaufende

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Reaktionskaskade ein synthetisch sehr interessanter Ansatz von wirtschaftlicher Relevanz sein könnte. Interessant wäre der Frage nachzugehen, ob dieser Reaktionsverlauf auf CpPN-*Neosilyl*-Komplexe beschränkt ist oder ob auch andere Komplex-Typen als Edukte verwendet werden können um die mögliche Produktpalette vielseitiger gestalten zu können.

### Veränderte Reaktionsbedingungen

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des CO-Insertionsproduktes von  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wird neben dem Signal für  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  eine Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = 15.2$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) mit jeweils unterschiedlichen Integralanteilen erhalten, wenn: 1) Die CO-Einleitungszeit im NMR-Maßstab von 5 min auf 1 h erhöht wird (Integralanteil 69%) oder 2) die Reaktion in größerem Maßstab im SCHLENK-Rohr durchgeführt wird (Reaktionszeit 15 min, Integralanteil 33%). Bei CO-Einleitungszeiten  $> 5$  min kann die Reaktionsabfolge durch verschiedene Farbabstufungen der Lösung mitverfolgt werden. Innerhalb der ersten 1-2 min der CO-Einleitung färbt sich die blassgelbe Lösung kräftig orange (Spezies  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]^*$  und nach etwa 5 min beginnt sich die Lösung schließlich langsam intensiv gelb zu verfärben. Eine naheliegende Vermutung wäre eine langsame CO-Insertion in die noch vorhandene zirkoniumgebundene *Neosilyl*-Gruppe (siehe Molekülstruktur von  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$ ). Unerwarteterweise hat das bei längerer CO-Einleitungszeit in zunehmendem Maße gebildete Reaktionsprodukt in etwa die gleiche chemische Verschiebung wie das Zersetzungsprodukt von  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  ( $\delta_{\text{P}} = 15.2$  ppm). Dieser Befund könnte auch auf einen subtileren Grund hindeuten.

### 10.4.2 Umsetzungen mit Isonitrilen

Isonitrile zeigen gegenüber Alkylen der 4. Gruppe ein weitestgehend vergleichbares Reaktivitätsmuster zu Kohlenmonoxid. So werden als Primärprodukte i. d. R.  $\eta^2$ -Iminoacyl erhalten, welche in Abhängigkeit von den Bedingungen und den chemischen Eigenschaften der eingesetzten Alkyl-Komplexe entweder isoliert werden können oder Folgereaktionen zeigen, bei denen z. B. verschiedene 1,2-Umlagerungsprodukte,  $\eta^2$ -Imine oder Endiamide<sup>[332]</sup> erhalten werden können. Feine Unterschiede zur CO-Insertion ergeben sich aus der beobachteten Irreversibilität der  $\eta^2$ -Iminoacyl-Bildung,<sup>[313]</sup> der im Allgemeinen beobachteten höheren Reaktivität von Isonitrilen RNC (bei kleinen Resten R) bei Insertionsreaktionen<sup>[333]</sup> und der Möglichkeit zur Modifikation der Substratreaktivität über sterische und elektronische Effekte.<sup>[334]</sup>

Da bereits die Reaktionen mit CO bei RT sehr schnell erfolgten, wurde für die Isonitril-Insertionsreaktionen mit *tert*-Butylisonitril ein sterisch und elektronisch wenig reaktives Edukt für die Reaktionen eingesetzt. Als Komplexe kamen  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L}7\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  zum Einsatz. Die Reaktionen wurden zunächst bei  $0^\circ\text{C}$  in Toluol durchgeführt und nach 16-stündigem Rühren  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Substratreaktivität von *tert*-Butylisonitril nicht ausreichend war, um eine Umsetzung zu induzieren. Gelindes Erwärmen auf  $50^\circ\text{C}$  war ausreichend, um in beiden Fällen

\*  $\text{L}2 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{Nad}$ ,  $\text{L}7 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

eine langsame Reaktion zu ermöglichen, die allerdings gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse in beiden Fällen unselektiv verlief ( $\geq 4$  signifikante Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Da mit  $50^\circ\text{C}$  noch sehr milde Bedingungen für die Umsetzung verwendet wurden, können thermische Zersetzungsreaktionen als Ursache für den wenig selektiven Reaktionsverlauf nahezu ausgeschlossen werden. Naheliegender wäre, dass den primär gebildeten  $\eta^2$ -Iminoacyl-Spezies mehrere konkurrierende niederenergetische Reaktionspfade zur Verfügung stehen, was schließlich zu unselektiven Reaktionsverläufen führt. Auf Basis dieser Überlegung empfiehlt es sich, in kommenden Studien Substrate mit höherer Reaktivität zu verwenden (z. B. Verbindungen des Typs  $\text{ArNC}$ ), um so auf das Erhitzen verzichten zu können, wodurch möglicherweise die Selektivität der Reaktion etwas erhöht werden kann.

#### 10.4.3 Umsetzungen mit $N,N,N$ -Diisopropylcarbodiimid

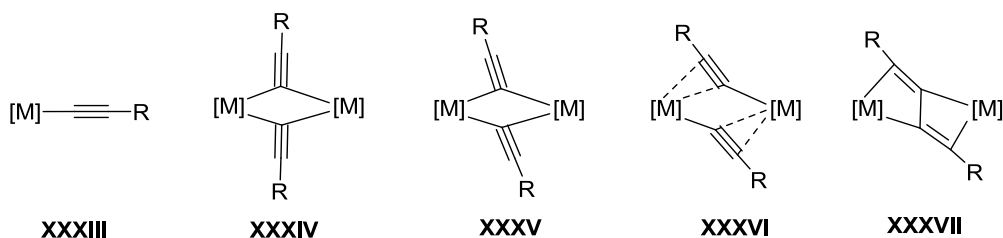
Insertionsreaktionen von Carbodiimiden in Zr-N- und Zr-C-Bindungen wurden bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[335]</sup> Die auf diese Weise potentiell zugänglichen Amidinato- und Guanidinato-Komplexe wären interessante Präkursoren für katalytische Hydroaminierungsreaktionen. Bezüglich der Reaktionsbedingungen wurde sich an den Arbeiten von HELMSTETTER und HANGALY orientiert.<sup>[336]</sup> Der Komplex  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  zeigte in Toluol bei RT keinerlei Reaktivität gegenüber  $N,N,N$ -Diisopropylcarbodiimid (DIC). Wie bei der analogen Umsetzung mit *tert*-Butylisocyanid wurde erst bei  $50^\circ\text{C}$  eine langsame Reaktion beobachtet, die allerdings ebenfalls unselektiv verlief (4 signifikante Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum).

#### 10.4.4 Umsetzung mit Phenylacetylen

Bei der Reaktion von Alkyl- oder Amido-Komplexen der 4. Gruppe mit terminalen Alkinen  $\text{RC}\equiv\text{CH}$  ist prinzipiell zwischen Insertionsreaktionen und Metallierungsreaktionen zu unterscheiden. Insertionsreaktionen werden hauptsächlich bei kationischen<sup>[337]</sup> oder elektronenarmen, gespannten Alkyl-Komplexen gefunden.<sup>[338]</sup> Für Amido-Spezies sind Insertionsreaktionen außerordentlich selten.<sup>[339]</sup> Für Metallierungsreaktionen von Alkinen sind hingegen sowohl mit Alkyl- als auch Amido-Komplexen zahlreiche Beispiele in der Literatur beschrieben worden.<sup>[340]</sup> Die dabei entstehenden Alkynyl-Komplexe zeigen eine sehr vielseitige Koordinationschemie (Abbildung 43). Im einfachsten Fall ist der Alkynyl-Substituent terminal und in linearer Anordnung an das Metallzentrum gebunden (**XXXIII**). In binuklearen Komplexen kann die Alkynyl-Gruppe als verbrückender Ligand fungieren, wobei sowohl eine symmetrische (**XXXIV**), als auch eine unsymmetrische Verbrückung (**XXXV**) in der Literatur beschrieben werden.<sup>[343]</sup> Die Bindungssituation in Komplexen des Typs **XXXVI** ist dadurch geprägt, dass neben der  $\sigma$ -Bindung zusätzlich eine  $\pi$ -Wechselwirkung zum jeweils anderen Metallzentrum stattfindet. Eine solche Wechselwirkung wird beispielsweise bei dem Komplex  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{ZrCCPh}]_2$  beobachtet.<sup>[341]</sup> Beim entsprechenden Titan-Komplex  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{TiCCPh}]_2$  wird sogar eine Einfachbindung zwischen den beiden Brückenkopf-Kohlenstoffatomen ausgebildet und das nun vorliegende formale „Butadien-Derivat“

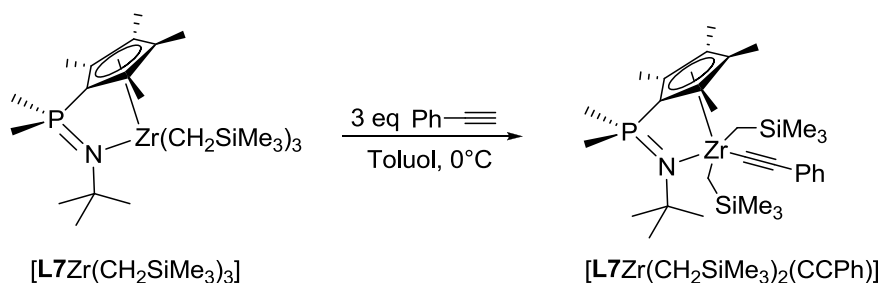
\*  $\text{L}2 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L}7 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

koordiniert über je zwei  $\sigma$ -Bindungen an die beiden Metallzentren (**XXXVII**), wobei prinzipiell sogar zusätzlich  $\pi$ -Anteile über die C=C-Doppelbindungen möglich sind.<sup>[342]</sup>



**Abbildung 43:** Mögliche Koordinationsmodi von Alkynyl-Liganden in Komplexen der 4. Gruppe (gestrichelte Linien deuten  $\pi$ -Bindungen an).<sup>[343]</sup>

Aufgrund der vielseitigen unterschiedlichen Möglichkeiten der Koordination der Alkynyl-Einheit an ein Komplexfragment, war es eine spannende Fragestellung das bevorzugte Bindungsmotiv bei einem entsprechenden CpPN-Komplex der 4. Gruppe aufzuklären. Als CpPN-Komplex wurde in diesem Fall ausschließlich die Verbindung  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  verwendet, deren Neigung zur *iso*-Buten-Eliminierung bei der Protolysereaktion mit Alkinen keinen Einfluss haben sollte. Hingegen ist das Ligandenregime von **L7** aufgrund der wenigen, aber intensiven Resonanzen sehr gut geeignet, um überschaubare NMR-Spektren neuer Verbindungen zu erhalten. Der Komplex  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  wurde in Toluol vorgelegt und bei 0°C 3.0 eq Phenylacetylen zugegeben (Schema 33). Nach 16-stündigem Rühren bei RT hatten sich signifikante Mengen eines weißen Feststoffs gebildet. Dieser wurde abfiltriert, einmal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei -30°C umkristallisiert und schließlich nach dem Trocknen NMR-spektroskopisch analysiert.



**Schema 33:** Umsetzung von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit Phenylacetylen unter Bildung von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ .

Die dargestellte Substanz ist interessanterweise nur mäßig löslich bzw. schwerlöslich in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln. In  $d^5$ -Pyridin löst sich der weiße Feststoff hingegen sofort auf, wobei zunächst eine gelbe Lösung entsteht, die sich mit zunehmender Zeit dunkler verfärbt. Die NMR-spektroskopischen Aufnahmen zeigen eine sukzessive Zersetzung des Komplexes  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  in pyridinischer Lösung. Bei den ersten NMR-Aufnahmen etwa 1-2 h nach dem Lösen in  $d^5$ -Py wurden bereits signifikante Mengen des Liganden **L7**-H detektiert (Integralanteil ca. 30%) Dennoch war aufgrund der übersichtlichen Spektren die Zuordnung der Resonanzen zu der Verbindung  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  problemlos möglich. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist der Komplex

\* **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

eine breite Resonanz bei  $\delta_P = 12.6$  ppm auf und liegt somit in dem zu erwartenden Bereich für CGCs mit drei Alkyl-Substituenten (siehe Abbildung 34). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz für die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen wird bei  $\delta_H = 0.40$  ppm ( $d^5$ -Pyridin) mit einem Integral von 18 detektiert und deutet damit bereits an, dass nur eine Monoalkinylierung des Komplexes  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  stattgefunden hat. Die Resonanzen für die Kohlenstoffatome der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit werden bei  $\delta_C = 128.9$  und  $131.1$  ppm gefunden und belegen somit die Präsenz einer Alkynyl-Gruppe in der Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms (vgl.  $\delta_C = 120.0$  und  $131.6$  ppm für die Resonanzen der Alkynyl-Kohlenstoffatome in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2]$ .<sup>[345]</sup>

Farblose Einkristalle der Verbindung  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ , die für eine kristallographische Charakterisierung geeignet waren, wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungsabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in der Tabelle 25 zusammengefasst. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 44 dargestellt.

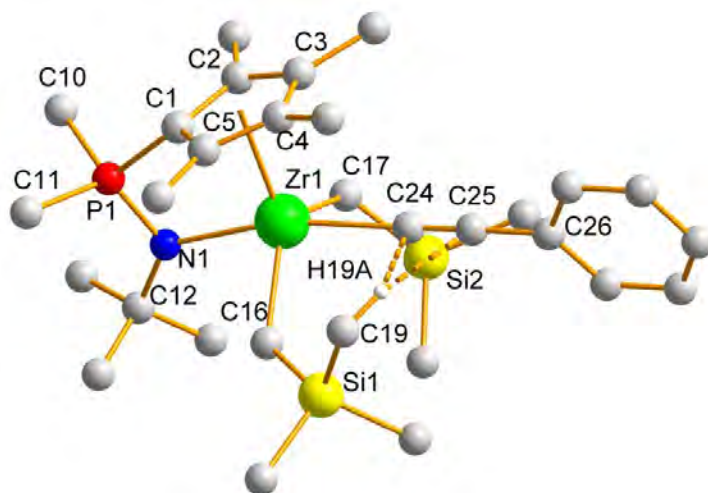


Abbildung 44: Molekülstruktur von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ .

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigte den NMR-spektroskopischen Befund, dass nur eine Alkynyl-Einheit an das Zirkoniumatom gebunden ist. Das Zirkoniumatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal von dem CpPN-Liganden, zwei Neosilyl- und einem Phenylethynyl-Substituenten umgeben, wobei die Phosphazen- und die Alkynyl-Gruppe jeweils axialen Positionen besetzen ( $\angle(\text{N1-Zr1-C24}) = 164.7(1)^\circ$ ). Die Cp-Einheit ist in einem  $\eta^5$ -Koordinationsmodus an das Zirkoniumatom gebunden, was aus den Bindungsabständen zwischen dem Zirkoniumatom und den Kohlenstoffatomen des Cp-Rings ( $2.439(2)$ - $2.657(2)$  Å) sowie der geringen  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängenalternanz von maximal  $0.04$  Å klar hervorgeht. Der Abstand vom Zirkoniumatom zum  $\text{Cp}_{(\text{zentrum})}$  sowie die Verkippung der Cp-Einheit, ausgedrückt über den Winkel  $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentrum})})$  sind mit  $d(\text{Zr1-Cp}_{(\text{zentrum})}) = 2.268$  Å und  $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentrum})}) = 160.3(2)^\circ$  fast identisch zu den betreffenden Werten im Komplex  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $d(\text{Zr-Cp}_{(\text{zentrum})}) = 2.269$  Å und  $\angle(\text{P-C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}\text{-Cp}_{(\text{zentrum})}) = 160.7(1)^\circ$ ).

\*  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

**Tabelle 25:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindung [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CPh)].

Abstände / Å		Winkel / °	
P1-N1	1.610(2)	C1-P1-N1	99.5(1)
P1-C1	1.775(2)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr1-N1	94.8
P1-C10	1.809(3)	N1-Zr1-C24	164.7(1)
P1-C11	1.808(2)	N1-Zr1-C16	86.8(1)
Zr1-N1	2.337(2)	N1-Zr1-C17	90.9(1)
Zr1-C16	2.285(2)	Zr1-C24-C25	175.8(2)
Zr1-C17	2.270(2)	C24-C25-C26	178.7(3)
Zr1-C24	2.313(2)	P1-C1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	160.3(2)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>47</sup>	1.42(1)	Zr1-N1-P1-C1	6.0(1)
Δ <sub>Cp(max)</sub> <sup>48</sup>	0.04(1)	C12-N1-P1-C1	179.1(2)
Zr-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.268	ΣN <sup>50</sup>	360(1)
Zr-C <sub>Cp</sub> <sup>49</sup>	2.439(2)-2.657(2)	Ebene(Zr1-N1-P1-C1)-	9.7
C24-C25	1.186(3)	Ebene(Ph-Ring)	
C19-C24	3.580(1)		
H19A-C24	2.913(2)		
C19-C25	3.684(1)		
H19A-C25	2.855(2)		

<sup>47</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>48</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>49</sup> = Bereich der C<sub>Cp</sub>-Zr-Abstände; <sup>50</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom.

Die sterischen Wechselwirkungen der zirkoniumgebundenen Substituenten mit der Acetylid-Gruppe sind über eine fast koplanare Anordnung der Ringebene des aromatische Systems des alkynylgebundenen Phenyl-Substituenten zu der von der Ligandachse des CpPN-Liganden aufgespannten Ebene minimiert: ∠(Ebene(Zr1-N1-P1-C1)-Ebene(Ph-Ring)) = 9.7°. Durch den im Vergleich zur Neosilyl-Gruppe deutlich geringeren sterischen Anspruch der Phenylethynyl-Gruppe ist die Koordinationssphäre um das Zirkoniumatom weniger überfüllt als in dem Komplex [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Dadurch bedingt sind die Winkel ∠(N1-Zr1-C16/C17) mit 86.8(1)-90.9(1)° gegenüber [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (84.0(1)-86.4(1)°) aufgeweitet, wodurch eine geringere sterische Repulsion mit dem CpPN-Liganden bewirkt wird und was letztlich dazu führt, dass der Zr1-N1-Bindungsabstand mit d(Zr1-N1) = 2.337(2) Å deutlich kürzer ist (vgl. d(Zr-N) = 2.405(2) Å in [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]). Der kürzere Zr-N-Abstand bewirkt wiederum, dass der Bisswinkel ∠(Cp<sub>(zentroid)</sub>-Zr-N) mit 94.8(1)° deutlich aufgeweitet ist (vgl. 92.8(1)° in [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]).

Aufgrund der relativ kurzen Zr1-N1-Bindungslänge kann der in *trans*-Position zum Phosphazen-Donor gebundenen Alkynyl-Gruppe kein ausgeprägter *trans*-Einfluss zugesprochen werden. Der Bindungsabstand zum Haftatom der Alkynyl-Gruppe ist mit d(Zr-C24) = 2.313(2) Å um 1-2% gegenüber den Zirkonium-Kohlenstoffabständen zu den äquatorial gebundenen Neosilyl-Gruppen elongiert (d(Zr1-C16/C17) = 2.270-2.285 Å), was eine übliche positionsbedingte Aufweitung der Bindungslänge darstellt. In der Literatur wird z. B. für den Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zr(C≡CPh)(C(Ph)=CHP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] mit d(Zr-C<sub>Alkynyl</sub>) = 2.309 Å ein vergleichbarer Abstand gefunden.<sup>[344]</sup> Die ZrC≡CPh-Gruppierung ist mit Bindungswinkeln von ∠(Zr1-C24-C25) = 175.8(2)° und ∠(C24-C25-C26) = 178.7(3)° annähernd linear angeordnet und der C≡C-Abstand liegt mit d(C24-C25) = 1.186(3) Å in dem

zu erwartenden Bereich für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung (vgl. 1.211(8) Å in  $[(C_5H_5)_2Zr(C\equiv CMe)_2]$ ).<sup>[345]</sup> Die gefundenen strukturellen Parameter sind somit typisch für  $\sigma$ -gebundene Alkynyl-Substituenten und schließen eine  $\pi$ -Partizipation in der Bindung zwischen der Acetylid-Einheit und dem Zirkoniumatom über  $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen aus.<sup>[344]</sup>

Der CpPN-Ligand zeigt in  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_2(C\equiv CPh)]$  mit  $\angle(Zr1-N1-P1-C1) = 6.0(1)^\circ$  einen mäßigen Grad an Verdrillung (vgl.  $9.4(1)^\circ$  in  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ). Deren Ursache wird in einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System der Alkynyl-Einheit und dem methylenischen Proton H19A angesehen. So liegen die Abstände der beiden Kohlenstoffatome der Ethinyl-Einheit zu dem Proton H19A mit  $d(H19A-C25) = 2.855(2)$  Å und  $d(H19A-C24) = 2.913(2)$  Å nur minimal über der Summe der VAN-DER WAALS-Radien von Wasserstoff und Kohlenstoff (2.79 Å).<sup>[161]</sup>

Alle Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel, die in der Tabelle 25 aufgeführt sind, aber in der kristallographischen Diskussion keine Erwähnung fanden, zeigen vergleichbare Werte wie der entsprechende *Neosilyl*-Komplex  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ,<sup>\*</sup> dessen ausführliche Strukturdiskussion im Kapitel 3.1.3 zu finden ist.

Abschließend soll eine kurze Diskussion erfolgen, warum bei der Umsetzung von  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  mit 3 eq Phenylacetylen nur ein Äquivalent des Alkynyls in den Komplex eingebaut worden ist. Thermodynamisch sollte aufgrund der deutlich höheren Acidität des Alkyls im Vergleich zu TMS die Substitution aller drei *Neosilyl*-Gruppen deutlich bevorzugt sein. Demnach müssen kinetische Gründe für eine selektive Monosubstitution aufgeführt werden. In Kapitel 8 wurde darüber berichtet, dass die CpPN-*Neosilyl*-Komplexe bei RT einem Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht unterliegen, bei dem ein  $\eta^5$ -Halbsandwich-Komplex in einem auf der NMR-Zeitskala schnellen Gleichgewicht mit einem  $\eta^5:\eta^1$ -koordinierten Chelatkomplex äquilibriert (Schema 22, Kapitel 8). Der Hauptgrund für diese Dynamik wird darin gesehen, dass die sterisch überlastete Koordinationssphäre des Zirkoniumzentrums durch die Dissoziation des Phosphazenen-Donors entlastet wird. Bereits der Austausch eines *Neosilyl*-Substituenten gegen ein Chloridion oder der Austausch aller drei *Neosilyl*-Substituenten gegen sterisch etwas weniger anspruchsvolle Benzyl-Gruppen führte zu Komplexen, in denen diese Dynamik nicht mehr beobachtet wurde (Abbildung 33, Kapitel 8). Bei der Kristallstrukturanalyse des Komplexes  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_2(C\equiv CPh)]$  wurde ein, gegenüber der *Trineosilyl*-Verbindung  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ , um 0.07(1) Å kleinerer Zr-N-Bindungsabstand gefunden. Diese Bindungslängenkontraktion wird hauptsächlich auf die sterische Entlastung der Koordinationssphäre um das Zirkoniumzentrum zurückgeführt (die Zr- $C_{Alkynyl}$ -Bindungslänge liegt exakt in dem Bereich einer Zr- $C_{Alkyl}$ -Einfachbindung). Ein Vergleich der  $\angle(N-Zr-C_{Neosilyl})$ -Bindungswinkel in  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_2(C\equiv CPh)]$  und der Monochloridodineosilyl-Spezies  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$ , in welchem die Stickstoff-Zirkonium-Bindung ausgehend vom Phosphazenen-Donor fixiert ist, legt nahe, dass der sterische Anspruch um das Zirkoniumzentrum in beiden Komplexen etwa vergleichbar ist (Komplex  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_2(C\equiv CPh)]$ :  $\angle(N-Zr-C_{Neosilyl}) = 86.8(1)^\circ$  und  $90.1(1)^\circ$ ;

\*  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .



[**L7**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]:  $\angle(\text{N-Zr-C}_{\text{Neosilyl}}) = 88.0(1)^\circ$  und  $90.2(1)^\circ$ . Auf der Basis kann angenommen werden, dass der Komplex [**L7**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CPh)] bei RT ebenfalls nicht an einem dynamischen Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht partizipiert. Dies hätte zur Konsequenz, dass ein zweites Äquivalent Phenylacetylen mit den Alkylgruppen eines rigiden, chelatartig koordinierten CpPN-Komplexes reagieren müsste. Aus sterischen Gründen wäre eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere für diese Protolysereaktion zu erwarten. Zusätzlich könnte in dem Komplex [**L7**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CPh)] eventuell die Pseudorotation eingeschränkt sein, da die Belegung einer äquatorialen Position mit einem starren, linear konfigurierten Alkynyl-Rest zu einer beträchtlichen sterischen Repulsion mit dem CpPN-Ligandenregime führen würde und die Aktivierungsenergie für die Pseudorotation ohnehin bereits durch die Chelatbindung erhöht ist. Die Reaktion müsste demnach wahrscheinlich an einem siebenfach koordinierten Zirkoniumzentrum mit sterisch überladener Koordinationssphäre in direkter Nachbarschaft zu einem sperrigen Chelatliganden stattfinden. Eine kinetische Inhibierung für diese Reaktion ist naheliegend.

Folgende Experimente sollten darauf zielen ein mögliches Koordinations-Dissoziations-Gleichgewicht des Komplexes [**L7**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CPh)]\* mittels VT-<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie auszuschließen sowie eine Di- oder Trisubstitution der Neosilyl- gegen Alkynyl-Gruppen durch eine Temperaturerhöhung zu erzwingen.

## 11 Zusammenfassung

„Constrained-Geometry-Komplexe“ (CGCs) auf Basis des Cyclopentadienylsilylamido-Liganden (CpSiN) gehören zu einer der am besten untersuchten Klasse speziell abgestimmter organometallischer Verbindungen, die als hochaktive Olefinpolymerisationskatalysatoren bereits industrielle Anwendung gefunden haben. Durch ihren strukturellen Aufbau sind diese Komplexe sehr vielseitig variierbar, wobei Ligandmodifikationen bei der Entwicklung neuer und effizienter Präkatalysatoren meist eine Schlüsselrolle spielen. Von SUNDERMEYER und Mitarbeitern<sup>[112]</sup> wurde eine neue Klasse von CGCs entwickelt, in denen Silicium in der *ansa*-Funktion durch ein Phosphoratom ersetzt wurde. Diese sogenannten Cyclopentadienylphosphazen-Liganden (CpPN) sind isoelektronisch zum CpSiN-Liganden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten synthetische Zugangswege zu CpPN-Komplexen der 4. Gruppe etabliert und deren Reaktivitätsprofil erschlossen werden.

Für die Synthese von CGCs wurde zunächst auf die drei wichtigsten Syntheserouten zurückgegriffen: die Salzmetathese, die Amineliminierung und die Alkaneliminierung. Für Salzmetathesereaktionen wurden sowohl Lithium- und Kaliumsalze der Liganden **L1** und **L2**, als auch verschiedene Zirkoniumhalogenide wie ZrCl<sub>4</sub>, [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] oder ZrBr<sub>4</sub> verwendet. Alle durchgeführten Umsetzungen zeigten jedoch nur eine geringe Selektivität. Als Variante der Salzmetathese wurde eine zweistufige Syntheseroute verfolgt, die auf der Präkoordination des Liganden an ein Zirkoniumhalogenid und nachfolgender baseninduzierter Deprotonierung

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, **L3** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, **L5** = Cp<sup>fBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>fBu</sup>PM<sub>2</sub>NAd, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu, **L9** = Cp<sup>fBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L10** = Cp<sup>fBu</sup>PM<sub>2</sub>NAd.

basiert. Wie sich allerdings herausstellte, führt bereits der Präkoordinationsschritt für die Elemente der 4. Gruppe zu einer unselektiven Nebenreaktion. Dies wurde anhand der unselektiv verlaufenden Reaktionen des Liganden **L2**-H mit  $\text{ZrCl}_4$ ,  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  und  $\text{ZrBr}_4$  belegt. Für die zuletzt genannte Reaktion konnte mit der kristallographischen Charakterisierung von  $(\text{L1-H}_2)_2[\text{ZrBr}_6]$  eines der Hauptreaktionsprodukte als *at*-Komplex klassifiziert werden.

Für die Alkaneliminierungsreaktionen wurden die Präkursoren  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$  verwendet. Die *Neosilyl*-Verbindung  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  zeigte unter milden Bedingungen ( $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ ; Toluol oder Hexan) bei den Umsetzungen mit den Liganden **LX**-H mit **X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7**, **10** durchgehend gute Selektivitäten (~80-90%). Eine abschließende Aufreinigung der CpPN-*Neosilyl*e gelang durch Umkristallisation aus Hexan. Mit Ausnahme des Komplexes mit dem Liganden **L10** wurden alle Verbindungen hochrein erhalten und konnten kristallographisch als die *Trineosilyl*e  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (**X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7**) mit  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus charakterisiert werden. Ähnlich hohe Selektivitäten wurden auch bei den Alkaneliminierungsreaktionen von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$  mit den Liganden **LX**-H mit **X** = **1**, **2**, **4**, **7**\* beobachtet ( $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , Toluol oder Hexan bzw. Pentan). In diesem Fall wurde die Aufreinigung dadurch erleichtert, dass die Verbindungen alle bereits bei RT mäßig oder schwerlöslich in Toluol waren. Alle vier neuen Verbindungen  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit **X** = **1**, **2**, **4**, **7** wurden ebenfalls kristallographisch charakterisiert und zeigten im Festkörper die Bildung eines *CGCs* mit  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus. Die Umsetzungen mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  waren im Gegensatz zu den Reaktionen mit *Neosilyl*-Derivaten bei RT kinetisch inhibiert. Erst bei hohen Temperaturen und Einsatz eines Überschusses an Zirkonium-Präkursor ( $80^\circ\text{C}$ , 1.7 eq  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ , Toluol, 5 h) konnten die Liganden **L1**-H und **L2**-H umgesetzt werden, wobei die Reaktion dann ebenfalls mit hoher Selektivität verlief. Der weniger acide Ligand **L2**-H zeigte auch bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluol keine Reaktivität gegenüber  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ . Die Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  mit **X** = **1**, **4** wurden charakterisiert, wobei der Komplex mit dem Liganden **L4** als repräsentativer Vertreter auch kristallographisch untersucht wurde. Die Benzyl-Komplexe zeigen erwartungsgemäß auch eine  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des Chelatliganden.

Für *CGCs* mit chelatartiger Koordination des CpPN-Liganden werden üblicherweise im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen im Bereich  $> 10$  ppm gefunden, während CpPN-Komplexe, in denen nur die Cp-Einheit an das Zirkoniumatom gebunden ist, i. d. R. chemische Verschiebungswerte  $< -10$  ppm aufweisen. Dass die dargestellten CpPN-Zirkonium-*Neosilyl*e bei RT chemische Verschiebungen in einem Bereich zeigten, der genau zwischen diesen beiden Grenzwerten liegt ( $-13 \text{ ppm} < \delta_{\text{P}} < +11 \text{ ppm}$ ), erschien suspekt und führte dazu, dass zwecks genauerer Untersuchung VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Studien durchgeführt wurden. Die CpPN-*Trineosilyl*e  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (**X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7**) zeigen, im Gegensatz zu den entsprechenden Tribenzyl- und Monochloridodineosilyl-Spezies, eine starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, was durch die Annahme eines auf der NMR-Zeitskala schnellen Koordinations-Dissoziations-Gleichgewichtes des verlinkten Phosphazenen-Donors erklärt wurde. Mit Hilfe

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L5** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ , **L9** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

einer nichtlineare Regressionsanalyse wurden für die untersuchten CpPN-*Neosilyl*-Komplexe bei RT  $\Delta G$ -Werte für das Gleichgewicht  $\eta^5:\eta^1 \leftrightarrow \eta^5$  von -5.4 bis 3.3 kJ/mol ermittelt.

Die Verbindungen  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit **X** = **1**, **2**, **4** und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  wurden durch Umsetzung mit  $[\text{NMe}_2\text{HPh}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  und BCF in kationische Spezies überführt. Diese Reaktionen wurden im NMR-Maßstab in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt und verliefen in allen Fällen hochselektiv unter Bildung thermisch stabiler Verbindungen. Die Reaktionsprodukte wurden NMR-spektroskopisch, unter Verwendung von 2D-Methoden (COSY-, HMQC-, HMBC-, NOESY-Spektroskopie) und Heterokern-NMR-Spektroskopie ( $^{31}\text{P}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie) charakterisiert. Bei der Umsetzung mit  $[\text{NMe}_2\text{HPh}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  wurden  $C_s$ -symmetrische, *outer-sphere*-Ionenpaare des Typs  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  mit **X** = **1**, **2**, **4** detektiert. Eine Stabilisierung der kationischen Spezies durch Adduktbildung mit  $\text{HNMe}_2\text{Ph}$  wurde nur für den Komplex  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}}]$  beobachtet und verlief langsam auf der NMR-Zeitskala. Bei den Umsetzungen der CpPN-Benzyl-Spezies  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  wurde sowohl bei der Reaktion mit  $[\text{NMe}_2\text{HPh}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  als auch mit BCF die selektive Abstraktion einer Benzyl-Gruppe beobachtet. In beiden Fällen wurden keine Indizien für eine Ionenpaarung gefunden. Hingegen existieren Hinweise, die eine Stabilisierung des formal kationischen Zirkoniumzentrums durch Erhöhung der Haptizität über das  $\pi$ -System der benzyllischen Einheit andeuten.

Eine interessante Reaktion wurde bei der Umsetzung von BCF mit  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (**X** = **1**, **2**, **4**)\* beobachtet. Durch die stark beanspruchte Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms aufgrund der äußerst sperrigen *Neosilyl*-Gruppen war das BCF bei RT nicht zu einer Abstraktion einer *Neosilyl*-Einheit befähigt. Als Reaktionsprodukte wurden Umlagerungsprodukte des Typs  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  mit **X** = **1**, **2**, **4** charakterisiert. Die mechanistischen Vorstellungen belaufen sich auf eine BCF vermittelte, intramolekulare nukleophile Substitution einer siliciumgebundenen Methylgruppe durch eine *Neosilyl*-Einheit.

Amineliminierungsreaktionen der Liganden **LX-H** mit **X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7** verliefen allesamt in Hexan mit nahezu 100%iger Selektivität zu den gewünschten Triamido-Spezies  $[\text{LXZr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit **X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7**, wobei die Komplexe mit den Liganden **L1**, **L2**, **L4** und **L7** kristallographisch charakterisiert werden konnten. Es zeigte sich, dass die Komplexe mit alkyl-substituiertem Phosphazen-Stickstoffatom  $[\text{LXZr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit **X** = **2**, **7**, sowohl im Festkörper als auch in Lösung einen ungewöhnlichen  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus aufweisen, während für die Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit **X** = **1**, **4**, **5**, **6** mit arylsubstituiertem Phosphazen-Stickstoffatom  $\eta^5$ -koordinierte Halbsandwich-Komplexe gefunden wurden.

Die Amido-Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit **X** = **1**, **2**, **4**, **7**, konnten durch Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  unter variierenden Reaktionsbedingungen (Hexan oder Toluol, RT oder 55°C) in die entsprechenden  $\eta^5:\eta^1$ -koordinierten Trichlorido-Spezies  $[\text{LXZrCl}_3]$  mit **X** = **1**, **2**, **4**, **7** überführt werden, wobei für die Komplexe mit den Liganden **L2** und **L7** Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden konnten.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L5** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ , **L9** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{fBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Komplexe mit dem Cp<sup>TM</sup>-basierten Liganden **L3** waren aufgrund ihrer geringen kinetischen Acidität und der im Allgemeinen für CpPN-Systeme unselektiv ablaufenden Salzmetathesen über keinen der bisher beschriebenen Synthesewege darstellbar. Aus diesem Grund wurde eine in der Metallocen-Chemie beschriebene Transmetallierungsreaktion als Vorlage genommen und der synthetisch problemlos zugängliche Aluminium-Komplex [**L3**AlMe<sub>2</sub>] in Hexan bei 55°C für 2 d mit einem Überschuss Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> umgesetzt. Die Umsetzung führte mit hoher Selektivität (~90%) zu einer Spezies, die nach Erarbeitung eines Aufreinigungsprotokolls hochrein, unter anderem durch eine Kristallstrukturanalyse, als die Verbindung [ $\eta^5$ -**L3**Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] charakterisiert werden konnte.

Hinsichtlich der potentiellen Anwendung der CpPN-Komplexe in der Polymerisationskatalyse sollte der „pool“ an reaktiven CpPN-Verbindungen durch Methylspezies erweitert werden. Für die Darstellung wurden ausgehend von [**L2**ZrCl<sub>3</sub>] Alkylierungsreaktionen in THF durchgeführt. Als gängige Methylierungsreagenzien wurden MeLi und MeMgI eingesetzt. Bei der Reaktion mit je drei Äquivalenten der Methylierungsreagenzien wurden drastische Reaktivitätsunterschiede gefunden, die im Falle des Einsatzes von MeLi zur Dreifachsubstitution unter Bildung von [**L2**ZrMe<sub>3</sub>]<sup>\*</sup> führten, während bei der Reaktion mit 3 eq MeMgI eine hochselektive Zweifachsubstitution unter Bildung von [**L2**ZrMe<sub>2</sub>Cl] beobachtet wurde. Beide Methyl-Spezies zeigten nur eine sehr begrenzte thermische Stabilität.

Eine synthetische Herausforderung stellen nach wie vor Imido- und Alkyliden-Komplexe des Zirkoniums dar. Für die Synthese von Imido-CpPN-Komplexen wurden die Monochloridodineosilyl-CpPN-Spezies als Präkursor „maßgeschneidert“. In der Tat stellte sich die zweistufige Syntheseroute, ausgehend von [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl] durch salzmetathetische Umsetzung mit LiHNDip in THF, unter intermediärer Bildung einer Amido-Zirkoniumverbindung sowie anschließender  $\alpha$ -Eliminierung durch Erhitzen bei 50°C, als approbate Methode zur Darstellung der Imido-Spezies [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)=NDip] heraus. Eine kristallographische Charakterisierung steht allerdings noch aus.

Für die Darstellung von Alkylidenen wurden eine Vielzahl an thermischen und vereinzelt auch photochemischen Reaktionen mit CpPN-Alkylen durchgeführt. Dabei wurde nur eine einzige Umsetzung beobachtet, die einigermaßen selektiv verlief (~70%): der thermische Zerfall der Verbindung [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] in Toluol. Der Schlüssel zur Steigerung der Selektivität dieser Reaktion wurde in einer Festkörper-Zerfallsreaktion gefunden. Das Erhitzen von [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] als Feststoff führte hochselektiv zur Bildung eines Zerfallsproduktes, welches kristallographisch charakterisiert werden konnte und sich als ein dinuklearer Phosphoniomethyliden-CpPN-Komplex [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH,}\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ] herausstellte.

Während Reaktionen mit Isonitrilen und Carbodiimiden bei RT gehemmt waren und unter harscheren Bedingungen unselektiv verliefen, wurden bei den Umsetzungen von [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit CO sowie Phenylacetylen bei RT zwei hochselektive Reaktionen beobachtet. Bei der Reaktion mit CO wurde als Reaktionsprodukt nach zweifacher CO-

<sup>\*</sup> **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, **L3** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L3'** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NDip, **L5** = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NtBu, **L9** = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L10** = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NAd.

Insertion in Zr-C-Bindungen und einer zusätzlichen formalen CO-CO-Kupplung die Verbindung  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\kappa^1(\text{O})\text{:}\kappa^1(\text{O})\text{-(OOC(O)CC(CH}_2\text{SiMe}_3)_2)]$  erhalten, in der neben der noch intakten *Neosilyl*-Gruppe das Dianion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten-2-Hydroxy-Carbonsäure an das Zirkoniumatom koordiniert ist. Die Verbindung wurde unter anderem kristallographisch charakterisiert. Die Reaktion von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 3 eq Phenylacetylen führte überraschenderweise nur zur Protolyse einer zirkoniumgebundenen *Neosilyl*-Gruppe, wobei der Komplex  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$  mit terminal gebundener, linearer Ethinyl-Gruppe erhalten wurde, der ebenfalls kristallographisch charakterisiert werden konnte.

## 12 Literatur

- [1] P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- [2] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- [3] R. Gomez, P. Gomez-Sal, A. Martin, A. Nunez, P.A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93-100.
- [4] L.F. Braun, T. Dreier, M. Christy, J.L. Petersen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3976-3987.
- [5] D.W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J.T. Kupec, J.L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- [6] R.E.v.H. Spence, W.E. Piers, *Organometallics* **1995**, *14*, 4617-4624.
- [7] F. Amor, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139-146.
- [8] C.E. Petrisor, G. Chahboun, M.A.E. Amrani, E. Royo, T. Cuneca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *23*, 3666-3674.
- [9] (a) D.B. Millward, A.P. Cole, R.M. Waymouth, *Organometallics* **2000**, *19*, 1870-1878; selektive Monoalkylierung mit  $\text{PhCH}_2\text{MgCl}$  siehe: (b) F. Amor, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139-146.
- [10] H. Li, L. Li, T. Marks, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5045-5048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 4937-4940.
- [11] E. Kirillov, L. Toupet, C.W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, *22*, 4467-4479.
- [12] B. Rhodes, J.C.W. Chien, J.S. Wood, A. Chandrasekaran, M.D. Rausch, *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16*, 323-330.
- [13] (a) G. Xu, E. Ruckenstein, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4724-4729; (b) A. Sebastian, P. Royo, P. Gomez-Sal, E. Herdtweck, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 511-519; (c) A.R. Lavoie, R.M. Waymouth, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7147-7155.
- [14] (a) C. Grandini, I. Camurati, S. Guidotti, N. Mascellani, L. Resconi, I.E. Nifantev, I.A. Kashulin, P.V. Ivchenko, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics* **2004**, *23*, 344-360; (b) H.G. Alt, A. Reb, W. Milius, A. Weis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 169-360; (c) A.N. Ryabov, A.Z. Voskoboynikov, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4213-4221.
- [15] (a) M. Sudupe, J. Cano, P. Royo, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3074-3083; (b) J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M.E.G. Mosquera, *Organometallics* **2005**, *24*, 2424-2432.
- [16] (a) A. Reb, H.G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 35-49; (b) C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 445-454.
- [17] (a) S.K. Noh, J. Lee, D.-H. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 53-60; (b) J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112-5114; (c) H. Li, L. Li, D.J. Schwartz, M.V. Metz, T.J. Marks, L. Liable-Sands, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14756-14768.
- [18] (a) S.K. Kim, H.K. Kim, M.H. Lee, S.W. Yoon, Y. Han, S. Park, J. Lee, Y. Do, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 537-545; (siehe auch hier zitierte Literatur); (b) M. Bochmann, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 3. Auflage, Vol. 4, Elsevier Verlag, Berlin, **2006**.
- [19] (a) J.-D. Lee, Y.-J. Lee, K.-C. Son, M. Cheong, J. Ko, S.O. Kang, *Organometallics* **2007**, *26*, 3374-3384; (b) M. Gao, Y. Tang, M. Xie, C. Qian, Z. Xie, *Organometallics* **2006**, *25*, 2578-2584; (c) Y.-J. Lee, J.-D. Lee, H.-J. Jeong, K.-C. Son, J. Ko, M. Cheong, S.O. Kang, *Organometallics* **2005**, *24*, 3008-3019; (d) M.-S. Cheung, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3037-3039.
- [20] J.-D. Lee, H.-Y. Kim, W.-S. Han, S.O. Kang, *Organometallics* **2010**, *29*, 2348-2356;
- [21] J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T.P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55-67.
- [22] J.T. Park, S.C. Yoon, B.-J. Bae, W.S. Seo, I.-H. Suh, T.K. Han, J.R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269-1276.

- [23] (a) F. Amor, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4765-4767; (b) F. Amor, A. Butt, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836-5849; (c) G. Jimenez, E. Rodriguez, P. Gomez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics* **2001**, *20*, 2459-2467; (d) G. Jimenez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189-2195.
- [24] (a) J. Okuda, T. Eberle, T.P. Spaniol, V. Piquet-Faure, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 127-137; (b) C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127-143.
- [25] A.I. Licht, H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 91-104.
- [26] S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1055-1064.
- [27] O. Tardif, Z. Hou, M. Nishiura, T. Koizumi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4565-4573.
- [28] H. Wang, H.S. Chan, J. Okuda, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3118-3124.
- [29] G. Jimenez, P. Royo, T. Cuenca, E. Herdtweck, *Organometallics* **2002**, *21*, 2189-2195.
- [30] (a) A.B. Vazquez, P. Royo, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 155-164; (b) A.B. Vazquez, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 172-178.
- [31] H. Braunschweig, F.M. Breitling, C. Burschka, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 702-710.
- [32] (a) A. Bertuleit, M. Könnemann, L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 37-44; (b) K. Kunz, G. Erker, S. Döring, S. Bredeau, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, *21*, 1031-1041; (c) A. Gansäuer, I. Winkler, D. Worgull, D. Franke, T. Lauterbach, A. Okkel, M. Nieger, *Organometallics* **2008**, *27*, 5699-5707.
- [33] V.V. Kotov, E.V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D.A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678-691.
- [34] J. Hung, R.M. Waymouth, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3840-3851.
- [35] (a) D. van Leusen, D.J. Beetstra, B. Hessen, J.H. Teuben, *Organometallics* **2000**, *19*, 4084-4089; (b) A.K. Hughes, S.M.B. Marsh, J.A.K. Howard, P.S. Ford, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 195-198.
- [36] (a) H. Shen, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2008**, *27*, 5309-5316; Einkomponentenkatalysatoren für die Ethen- und Styrol-Polymerisation; (b) K.C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228-243.
- [37] H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [38] T. Senda, H. Hanaoka, Y. Oda, H. Tsurugi, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 2080-2084.
- [39] H. Shen, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2009**, 2431-2445.
- [40] C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, *25*, 4927-4930.
- [41] J.C. Stevens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 277-284.
- [42] CGCs auf Basis von Indenyl- und Fluorenyl-Analoga lassen sich nur schwierig hinsichtlich ihrer Polymerisationseigenschaften nach allgemeinen Tendenzen kategorisieren, da „ring-slippage“-Effekte oft eine übergeordnete Rolle spielen. Für klassische CpSiN-Komplexe des Zirkoniums [(CpSiMe<sub>2</sub>NH*t*Bu)ZrCl<sub>2</sub>] wurde z. B. in der Ethen-Polymerisation die folgende Reihenfolge in Richtung ansteigender Aktivität beobachtet: Flu < C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> < C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>*t*Bu < C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub> < Ind; H.G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21-30.
- [43] (a) D. Guo, X. Yang, T. Liu, Y. Hu, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 75-78; (b) T.Q. Liu, D.W. Guo, Y.H. Lin, X.Z. Yang, Y.L. Hu, *Chin. Chem. Lett.* **2000**, *11*, 459-462.
- [44] K. Kunz, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, H. Jacobsen, H. Berke, O. Blacque, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3316-3326.
- [45] S. Sakai, Y. Kojima, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3276-3280.
- [46] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- [47] (a) C. Janiak, in: A. Togni, R.L. Halterman (Eds.), *Metallocenes*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**; (b) I. Silanes, J.M. Mercero, J.M. Ugalde, *Organometallics* **2006**, *25*, 4483-4490.
- [48] J. Klosin, W.J. Pruper, Jr., P.N. Nickias, G.R. Roof, P. De Waele, *Organometallics* **2001**, *20*, 2663-2665.
- [49] L.J. Irwin, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16716-16717.
- [50] (a) A.L. McKnight, Md., A. Masood, R.M. Waymouth, D.A. Strauss, *Organometallics* **1997**, *16*, 2879-2885; in diesem Fall isotaktisch angereichert; (b) K. Nishii, T. Ikeda, M. Akita, T. Shiono, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2005**, *231*, 241-246.
- [51] E.A. Bijpost, R. Duchateau, J.H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 121-128.
- [52] W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167-2179.
- [53] (a) A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2001**, *20*, 4869-4874; (b) D. Robert, A.A. Trifonov, P. Voth, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4393-4399.
- [54] J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T.P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55-67.
- [55] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1-5; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1766-1770.

- [56] (a) M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184-1185; (b) D. Robert, P. Voth, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2810-2819.
- [57] P.J. Chirik, J.E. Bercaw, in: A. Togni, R.H. Halterman (Eds.), *Metallocenes*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [58] S. Arndt, A.A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, M. Kitamura, T. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 158-166.
- [59] H.G. Alt, C.E. Denner, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3270-3275.
- [60] (a) H.V.R. Dias, Z. Wang, S.G. Bott, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 91-99; (b) H. Braunschweig, C.v. Kobinski, F.M. Breitling, K. Radacki, C. Hu, L. Weseman, T. Marx, I. Pantenburg, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 467-474.
- [61] J. Okuda, F.J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789-795.
- [62] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, **1986**.
- [63] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411-4423.
- [64] E. Kirillov, L. Tuopet, C.W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, *22*, 4467-4479.
- [65] (a) H. Braunschweig, F.M. Breitling, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5000-5005; (b) H.G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21-30.
- [66] L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153-1162.
- [67] J. Okuda, F. Amor, K.E. du Plooy, T. Eberle, K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073-1080.
- [68] (a) D. Balboni, I. Camurati, G. Prini, L. Resconi, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6588-6597; (b) L. Resconi, I. Camurati, C. Grandini, M. Rinaldi, N. Mascellani, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 5-26.
- [69] K. Kunz, G. Erker, S. Döring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181-6182.
- [70] J.H. Park, S.H. Do, A. Cyriac, H. Yun, B.Y. Lee, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9994-10002.
- [71] (a) W.A. Herrmann, M.J.A. Morawietz, T. Priermeier, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 351-355; (b) W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1643-1651.
- [72]  $pK_s = 20-22$ : R. Kuhn, D. Rewicki, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 648-649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 635-636.
- [73] C.K. Broder, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, A.K. Hughes, A.L. Johnson, J.M. Malget, K. Wade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3526-3533.
- [74] (a) P.-J. Sinnema, K. Liekelema, O.K.B. Staal, B. Hessen, J.H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 143-153; Verbindungen des Typs  $[M(NMe_2)_2\{N(SiMe_3)_2\}Cl]_2$  mit  $M = Zr, Hf$  siehe: (b) X. Yu, S.-J. Chen, X. Wang, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2009**, *28*, 4269-4275.
- [75] Y. Shi, C. Cao, A.L. Odom, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 275-281.
- [76] Festkörperstruktur von  $[Zr(NMe_2)_4]_2$ : (a) M.H. Chisholm, C.E. Hammond, J.C. Huffman, *Polyhedron* **1988**, *24*, 2515-2520; kyroskopische Messungen legen nahe, dass  $[Zr(NMe_2)_4]_2$  in Benzol-Lösung einem dynamischen Monomer-Dimer-Gleichgewicht unterliegt: (b) D.C. Bradley, I.M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857-3861; (c) D.C. Bradley, M.H. Gitlitz, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 980-984; DFT-Berechnungen stützen dieses experimentelle Ergebnis und finden nur minimale Energieunterschiede zwischen der monomeren und dimeren Struktur (0.5 kcal/mol): (d) R. Wang, X.-H. Zhang, S.-J. Chen, X. Yu, C.-S. Wang, D.B. Beach, Y.-D. Wu, Z.-L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5204-5211.
- [77] Festkörperstruktur von  $[ZrCl_2(NMe_2)_2(thf)_2]$ : S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2021-2024.
- [78] K.V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2009**, *28*, 5148-5158.
- [79] Festkörperstruktur von  $[Ti(NMe_2)_4]_2$ : M.E. Davie, T. Foerster, S. Parsons, C. Pulham, D.W.H. Rankin, B.A. Smart, *Polyhedron* **2006**, *25*, 923-929.
- [80] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112-5114.
- [81] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- [82] W.A. Herrman, M.J.A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169-181.
- [83] J.T. Park, S.C. Yoon, B.-J. Bae, W.S. Seo, I.-H. Suh, T.K. Han, J.R. Park, *Organometallics* **2000**, *19*, 1269-1276.
- [84] B. Wang, D. Cui, K. Lv, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1983-1988.
- [85] (a) Y. Mu, W.E. Piers, D.C. MacQuarrie, M.J. Zaworotko, V.G. Young, *Organometallics* **1996**, *15*, 2720-2726; (b) Y. Mu, W.E. Piers, D.C. MacQuarrie, M.J. Zaworotko, V.G. Young, Jr., *Organometallics* **1996**, *15*, 2720-2726.
- [86] (a) P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, *26*, 6793-6804; Kristallstruktur von  $Zr(CH_2Ph)_4$ : (b) G.R. Davies, J.A. Jarvis, B.T. Kilbourn, A.J.P. Pioli, *Chem. Commun.* **1971**, 677.
- [87] D.A. Bors, M.J. Kaufman, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6975-6982.

- [88] E. Hollink, J.C. Stewart, P. Wie, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.
- [89] Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958-5963.
- [90] (a) J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474; (b) J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem.* **2001**, 2563-2565; *Angew. Chem.Int. Ed.* **2001**, *40*, 2495-2497.
- [91] Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- [92] (a) D.M.P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1998**; (b) H.A. Skinner, J.A. Connor, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 79-88.
- [93] P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 269-277.
- [94] (a) U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357-372; (b) R.R. Schrock, G.W. Parshall, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 243-268.
- [95] A.K. Hughes, A.J. Kingsley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 109-114.
- [96] C.L. Beswick, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10358-10370.
- [97] M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *4*, 445-451.
- [98] (a) L.P. Spencer, S. Winston, M.D. Fryzuk, *Organometallics* **2004**, *23*, 3372-3374; (b) D.G. Black, D.C. Swenson, R.F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3539-3550; (c) L. Turculet, T.D. Tilley, *Organometallics* **2004**, *23*, 1542-1553; (d) M.J. Scott, S.J. Lippard, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 287-299; (e) R.G. Howe, C.S. Tredget, S.C. Lawrence, S. Subongkoj, A.R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2006**, 223-225.
- [99] M.S. Cheung, H.S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3037-3039.
- [100] (a) A.K. Hughes, A.J. Kingsley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 109-114; (b) L.K. Hoyt, J.L. Polлите, Z. Xue, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2497-2498.
- [101] L.H. McAlexander, L. Li, Y. Yang, J.L. Polлите, Z. Xue, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1423-1426.
- [102] A.R. Middleton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1888-1892.
- [103] J. Scholz, M. Schlegel, K.H. Thiele, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1369-1374.
- [104]  $\text{ZrMe}_3\text{Cl}$  and  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ : (a) Y. Mu, W.E. Piers, D.C. MacQuarrie, M.J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1696-1703;  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_{4-x}$ ;  $x = 2-4$ : (b) P.E. O'Connor, D.J. Morrison, S. Steeves, K. Burrage, D.J. Berg, *Organometallics* **2001**, *20*, 1153-1160; (c) M.C. W. Chan, K.-H. Tam, Y.-L. Pui, N. Zhu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3085-3087.
- [105] (a)  $\text{ZrNp}_3\text{Cl}$ : L. Turculet, T.D. Tilley, *Organometallics* **2002**, *21*, 3961-3972; (b) C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Marburg, **2009**.
- [106] Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958-5963.
- [107] (a) J.H. Shin, T. Hascall, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 6-9; (b) J.H. Shin, B.M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5155-5159; (c) E.D. Brady, T.P. Hanusa, M. Pink, V.G. Young, Jr., *Inorg. Chem.* **2000**, 6028-6037.
- [108] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [109] L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell, University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [110] N. Leyser, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 2155-2161.
- [111] L. Truflandier, C.J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947.
- [112] K.A. Rufanov, A. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- [113] M. Winkentette, *Diplomarbeit*, Marburg, **2006**.
- [114] C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, *25*, 4927-4930.
- [115] J. Sundermeyer, K. Rufanov, A. Petrov, M. Elfferding, M. Winkentette, Internationales Patent, WO2009068000, **2009**.
- [116] B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [117] (a) N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**; (b) A.R. Petrov, *Dissertation*, Marburg, **2008**; (c) A.R. Petrov, K.A. Rufanov, N.K. Hangaly, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 197-199.
- [118] M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [119] F.G. Schröder, *Diplomarbeit*, Marburg, **2010**.
- [120] P. Kübler, *Diplomarbeit*, Marburg, **2010**.
- [121] Heterogene single site catalysts: (a) T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57-65; (b) M. Kaminaka, K. Soga, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 367-372; (c) K. Soga, M. Kaminaka, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1369-1379; (d) J.R. Severn, J.C. Chadwick, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1024-1028; (e) G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376; (f) G. Satyanaryana, S.



Sivaram, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4712-4714; Immobilisierungs von CGCs: 1) via Verlinkung des N-terminus mit einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche: (g) H. Juvaste, T.T. Pakkanen, *Organometallics* **2000**, *19*, 4834-4839; (h) K. Yu, M.W. McKittrick, C.W. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 4089-4096; (i) H. Juvaste, T.T. Pakkanen, *Organometallics* **2000**, *19*, 1729-1733; 2) via Chemisorption: (j) L.A. Williams, T.J. Marks, *Organometallics* **2009**, *28*, 2053-2061; Review: (k) G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376; MgCl<sub>2</sub> als Träger für ZIEGLER-NATTA-Systeme: (l) D. Gordon, M.G.H. Wallbridge, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *88*, 15-20; (m) R. Huang, R. Duchateau, C.E. Koning, J.C. Chadwick, *Macromolecules* **2008**, *41*, 579-590.

[122] K. Bukka, R.S. Satchell, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans (2)* **1975**, *10*, 1110-1112.

[123] M. Chen, J.A.S. Roberts, A.M. Seyam, L. Li, C. Zuccaccia, N.G. Stahl, T.J. Marks, *Organometallics* **2006**, *25*, 2833-2850.

[124] H.J. Emeleus, G.S. Rao, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4245-4250.

[125] Bildung von [ZrBr<sub>4</sub>(ACN)<sub>2</sub>]-Addukten: (a) G.W.A. Fowles, R.A. Walton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2840-2841; (b) I.R. Beattie, M. Webster, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3507-3508.

[126] Übliche Bindungsabstände in P-N-Einfachbindungen siehe: (a) D.E.C. Corbridge, *Phosphorus: An outline of its chemistry, biochemistry and technology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**; entnommen aus: D.P. Gates, R. Ziembinski, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2367-2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2277-2279; übliche Bindungsabstände in P=N-Doppelbindungen siehe: (b) G. Trouve, R. Broussier, B. Gautheron, M.M. Kubicki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1966-1967.

[127] (a) J.J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249; (b) U. Casellato, D. Ajo, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Crystallogr. Spectros. Res.* **1988**, *18*, 583-588; (c) J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 350-365.

[128] Dieses Ergebnis wurde in der eigenen Diplomarbeit erzielt (Literaturstelle [117]). Allerdings lag zu diesem Zeitpunkt keine Kristallstrukturanalyse vor und die NMR-Spektren wurden falsch interpretiert.

[129] Beim Erhitzen einer Lösung von KL1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 40°C wurde auch ohne den Zusatz von LEWIS-Säure eine Umsetzung beobachtet, wobei hauptsächlich der protonierte Ligand L1-H (> 75%) gebildet wurde.

[130] L. Finger, *Bachelorarbeit*, Marburg, **2009** (betreuender Doktorand M. Elfferding).

[131] (a) S. Hajela, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Acta Crystallogr.* **1992**, *C48*, 1771-1773; (b) W.E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13-18.

[132] (a) A.I. Rezvukhin, G.N. Dolenko, S.A. Krupoder, *Magnet. Res. Chem.* **1985**, *23*, 221-224; (b) Z. Xu, J.L. Shi, X. Chen, X.K. Jiang, *Chin. Chem. Lett.* **2000**, *11*, 1057-1060.

[133] In der folgenden Publikation wird ein Tieffeldshift des betreffenden Protons als Indiz für eine agostische Wechselwirkung zu einem Titanzentrum (d<sup>0</sup>) beschrieben: (a) I. Vidal, S. Melchor, I. Alkorta, J. Elguero, M.R. Sundberg, J.A. Dobado, *Organometallics* **2006**, *25*, 5638-5647; die folgenden Publikationen legen nahe, dass dieses Phänomen auf d<sup>0</sup>-Übergangsmetall-Komplexe beschränkt und auch dort kein genereller Trend ist: (b) M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408; (c) M. Brookhart, M.L.H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6908-6914.

[134] Der Adamantyl-Substituent ist sterisch deutlich weniger anspruchsvoll im Vergleich zum Dip-Substituenten; beispielhaft: A. Sinha, *Dissertation*, Boston, **2006**.

[135] Zr-N(sp<sup>2</sup>): (a) D.M. Hoffman, S. Lee, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2676-2678. (b) D.P. Krutko, R.S. Kirsanov, S.A. Belov, M.V. Borzov, A.V. Churakov, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1465; Zr-N(sp<sup>3</sup>): (c) U. Siemeling, O. Kuhnert, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, B. Bildstein, M. Malaun, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 913-916; (d) D.E. Bowen, R.F. Jordan, R.D. Rogers, *Organometallics* **1995**, *14*, 3630-3635.

[136] E.Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *Organometallics* **2001**, *20*, 3017-3028.

[137] J. Jin, D.R. Wilson, E. Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708-709.

[138] P.N. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 416815A2, **1991**.

[139] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.

[140] Zr-N<sub>Amido</sub> siehe: (a) E. Hollink, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562-1569; Zr-N<sub>Imido</sub> siehe: (b) D.J. Arney, M.A. Bruck, S.R. Huber, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3749-3755.

[141] J. Jeffery, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, M. Webb, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1593-1605.

[142] siehe Literaturverweise [143-155].

[143] (a) B. Punji, T.J. Emge, A.S. Goldman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2702-2709; (b) D.G. Harman, S.J. Blanksby, *Org. Biomolec. Chem.* **2007**, *5*, 3495-3503.

[144] K.C. Chew, W. Clegg, M.P. Coles, M.R.J. Elsegood, V.C. Gibson, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2633-2639.

[145] D.J. Liaw, B.-Y. Liaw, *Polym.* **2001**, *42*, 839-842.

- [146] H.J. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3982-4036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1609-1663.
- [147] F.S. Jørgensen, J.P. Snyder, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1015-1020.
- [148] A. Kolocouris, J.G. Outeirin, J.E. Anderson, G. Fytas, G.B. Foscolos, N. Kolocouris, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4989-4997.
- [149] J.S. Lomas, J.-E. Dubois, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2273-2278.
- [150] (a) J. Nakayama, R. Hasemi, K. Yoshimura, Y. Sugihara, S. Yamaoka, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4912-4924; (b) J. Nakayama, R. Hasemi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5654-5655.
- [151] A. A.-M. Abdel-Aziz, S.A.A. El Bialy, F.E. Godab, T. Kunieda, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8073-8077.
- [152] H.D. Perlmutter, D.S. Kristol, R.P. T. Tomkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 340-343.
- [153] (a) D.F. DeTar, C.J. Tenpas, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7903-7908; (b) H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 633-634; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 593-594.
- [154] (a) K.P.M. Vanhessche, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7978-7979; (b) J.E. Anderson, A. de Meijere, S.I. Kozhushkov, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8494-8499.
- [155] J.S. Lomas, A. Adenier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1264-1270.
- [156] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus: An outline of its chemistry, biochemistry and technology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**; entnommen aus: D.P. Gates, R. Ziembinski, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2367-2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2277-2279.
- [157] G. Trouve, R. Broussier, B. Gautheron, M.M. Kubicki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1966-1967.
- [158] J. Barkley, M. Ellis, S.J. Higgins, M.K. McCart, *Organometallics* **1998**, *17*, 1725-1731.
- [159] G.K.S. Prakash, M.A. Stephenson, J.G. Shih, G.A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3215-3217.
- [160] M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625-634.
- [161] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-452.
- [162] C. Pellecchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, *13*, 3773-3775.
- [163] D.J. Crowther, R.F. Jordan, N.C. Baenziger, A. Verma, *Organometallics* **1990**, *9*, 2574-2580.
- [164] N.H. Dryden, P. Legzdins, J. Trotter, V.C. Yee, *Organometallics* **1991**, *10*, 2857-2870.
- [165] S.L. Latesky, A.K. McMullen, G.P. Niccolai, I.P. Rothwell, *Organometallics* **1985**, *4*, 902-908.
- [166] G.J. Kubas, *Organometallics* **1991**, *10*, 2870-2876.
- [167] A.K. Hughes, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945.
- [168] (a) M. Bochmann, S.J. Lancaster, M.B. Hursthouse, K.M. Maik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235-2243; (b) E.A. Mintz, K.G. Moloy, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4692.
- [169] Zu den charakteristischen Merkmalen einer  $\eta^3$ -Benzyl-Koordination gehören ebenfalls  $^1J_{CH}$ -Kopplungskonstanten  $> 130$  Hz und  $^1H$ -NMR-Verschiebungen  $\delta_H(o-Ph) < 6.5$  ppm; die Resonanzen für die Methylen-Kohlenstoffatome ( $CH_2Ph$ ) sind im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum hingegen i. d. R. tieffeldverschoben zu den Signalen in entsprechenden  $\eta^1$ -Benzyl-kordinierten Komplexen: (a) J.I. Amor, T. Cuenca, M. Galakhov, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 127-131; (b) J. Sassmannshausen, A. Track, F. Stelzer, *Organometallics* **2006**, 4427-4432.
- [170] X. Bei, D.C. Swenson, R.F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 3282-3302.
- [171] (a) F.P.P. Bruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1990**; etwas andere Werte, aber die gleichen Tendenzen finden: (b) P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 219-242.
- [172] R. Damrauer, S.R. Kass, C.H. DePuy, *Organometallics* **1988**, *7*, 637-640.
- [173] Quantifizierung der  $\alpha$ -Silyl-Carbanionen-Stabilisierung in der Gasphase: D.M. Wetzel, J.I. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8333-8336.
- [174] M.D. Fryzuk, P.B. Duval, S.S.S.H. Mao, M.J. Zaworotko, L.R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2478-2487.
- [175] (a) J.J. Felten, W.P. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 87-92; (b) J.F. Clarke, G.W.A. Fowles, D.A. Rice, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 417-422; (c) G.S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2789-2794.
- [176] J.Z. Cayias, E.A. Babaian, D.C. Hmcir, S.G. Bott, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2743-2744.
- [177] M.C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256-2275; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206-2225.

- [178] (a) A.D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403-424; (b) D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1118-1126; (c) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576-623.
- [179] Bei der Deprotonierung von Carbazolen wurde für  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  eine deutlich höhere Reaktivität gefunden als für  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ , was auf den höheren sterischen Anspruch der Neosilyl-Gruppe zurückgeführt wird: P.N. Riley, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 181-186.
- [180] Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclometallierung von  $[\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\{\text{O}-2,6\text{-}i\text{Bu}(\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$  zu  $[\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})(\kappa\text{-}(\text{O},\text{C})\{\text{O}-2\text{-CH}_2\text{Me}_2\text{-}6\text{-}i\text{Bu}(\text{C}_6\text{H}_3)\})_2]$  in Abhängigkeit von M wird folgende Tendenz gefunden:  $\text{Ti} > \text{Zr}$ . Begründet wird dies in der sterisch überfüllteren Koordinationssphäre des Titan-Komplexes, die bereits im Grundzustand die Freiheitsgrade der  $\{\text{O}-2,6\text{-}i\text{Bu}(\text{C}_6\text{H}_3)\}_2$ -Gruppe reduziert, wodurch die Aktivierungsentropie zum Übergangszustand, bei der die Chelatfunktion schon partiell ausgebildet ist, reduziert wird: S.L. Latesky, A.K. McMullen, I.P. Rothwell, J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5981-5987.
- [181] Eine aktuelle theoretische Arbeit führt die P-N-Elongation bei Koordination eines Phosphazenen-Donors an ein Metallzentrum auf Wechselwirkungen zwischen  $\sigma(\text{P-N})$ -Orbitalen und s-Orbitalen des Metallzentrums zurück: R.J. Davidosn, E.W. Ainscough, A.M. Brodie, J.A. Harrison, M.R. Waterland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1619-1625.
- [182] Eigene Arbeiten zeigen, dass bei der Darstellung von  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  Produkte mit deutlich höherem Reinheitsgrad gewonnen werden, wenn auf den Einsatz von THF-Addukten der Metallhalogenide verzichtet wird.
- [183] Vgl.  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ : H. Brand, J.A. Capriotti, J. Arnold, *Organometallics* **1994**, *13*, 4469-4473.
- [184] M. Brookhart, M.L.H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1-124; (entnommen aus [167]).
- [185] G. Paolucci, G. Pojana, J. Zanon, V. Lucchini, E. Avtomonov, *Organometallics* **1997**, *16*, 5312-5320.
- [186] (a) W. Kaminsky, K. Kulper, H.H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507-508; (b) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [187] (a) L. Jia, X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842-857; (b) L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T.J. Marks, *Organometallics* **1995**, *14*, 3135-3137.
- [188] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- [189] (a) S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325-362; (b) B. Temme, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 177-182.
- [190] Reviews über Ionenpaarbindung in der metallorganischen Chemie: (a) A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2039-2073; (b) E. Clot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2319-2328.
- [191] N. Bavarian, M.C. Baist, *Organometallics* **2005**, *24*, 2889-2897.
- [192] Eine Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} > 1$  ppm deutet oft auf ein Kontaktionenpaar hin: (a) G. Xu, *Macromolecules* **1998**, *31*, 586-591; (b) L. Weber, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2657-2664; für outer-sphere Ionenpaare mit Seltenerdmetall-Komplexen sind auch kleinere Verschiebungswerte ( $< 0.9$  ppm) beschrieben worden: (c) S. Arndt, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2002**, 896-897; (d) B.R. Elvidge, S. Arndt, P.M. Zeimentz, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6777-6788.
- [193] Y. Nie, H. Pritzkow, C. Hu, T. Oeser, B. Bach, T. Müller, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 638-640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 632-634.
- [194] (a) B. Qian, S.W. Baek, M.R. Smith, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2405-2414; (b) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [195] H. Lee, S.-D. Hong, Y.-W. Park, B.-G. Jeong, H.Y. Jung, D.-W. Nam, M.W. Jung, K.H. Song, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3402-3411.
- [196] E.C.G. Glielens, J.Y. Tiesnitsch, B. Hessen, J.H. Teuben, *Organometallics* **1998**, *17*, 1652-1654.
- [197] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [198] P.G. Hayes, W.E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1173-1183; in diesem Fall gelang auch die kristallographische Charakterisierung des Produktes. Als Mechanismus wird, alternativ zu einer intramolekularen Alkyl-Übertragung, eine "normale"  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Abstraktion gefolgt von anschließender  $\beta$ -Methyl-Eliminierung der noch am Metallzentrum verbliebenen  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe postuliert. Die Generierung der  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Einheit würde dann über nukleophilen Angriff der borgebundenen  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe auf das gebildete Silylen erfolgen. Aus energetischen Gesichtspunkten ist eine  $\beta$ -Methyleliminierung für Neosilyl-Komplexe der 4. Gruppe, im Gegensatz zu Neopentyl-Derivaten (siehe A.D. Horton, *Organometallics* **1996**, *15*, 2675-2677), sehr unwahrscheinlich (siehe C.L. Beswick, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10358-10370).
- [199] J. Belzner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1331-1334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1277-1280.
- [200] V.F. Sidorkin, V.V. Vladimirov, M.G. Voronkov, V.A. Pestunovich, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1991**, *228*, 1-9.
- [201] (a) J. Almy, R.M. Alvarez, A.H. Fernández, A.S. Vázquez, *J. Chem. Ed.* **1997**, 1497-1482; (b) A. Bonny, R.D. Holmes-Smith, G. Hunter, S.R. Stobart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1855-1859.

- [202] (a) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031; (b) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625; (c) C. Zuccaccia, N.G. Stahl, A. Macchioni, M.-C. Chen, J.A. Roberts, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1448-1464.
- [203] G. Ciancaleoni, N. Fraldi, P.H.M. Budzelaar, V. Busico, A. Macchioni, *Dalton Trans.* **2009**, 8824-8827.
- [204] D.J. Gillis, M.-J. Tudoret, M.C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2543-2545.
- [205] M.L.H. Green, J. Saßmannshausen, *Chem. Commun.* **1999**, 115-116.
- [206] T. Beringhelli, D. Donghi, D. Maggioni, G.D. Alfonso, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2292-2313.
- [207] (a) R. Choukroun, F. Wolff, C. Lorber, B. Donnadieu, *Organometallics* **2003**, *22*, 2245-2248; (b) A.D. Horton, J. de With, A.J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672-2674.
- [208] (a) J.D. Scollard, D.H. McConville, J.J. Vittal, *Organometallics* **1995**, *14*, 5478-5480; (b) W. Walter, R.F. Becker, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *755*, 127-144; (c) M.H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, J. Gallucci, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6506-6508.
- [209] G. Singh, Phosphorus, *Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *97*, 125-139.
- [210] (a) K. Umemoto, K. Ouchi, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1985**, *94*, 1-119; (b) H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 666-672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 219-235.
- [211] S. Murrison, D. Glowacki, C. Einzinger, J. Titchmarsh, S. Bartlett, B. McKeever-Abbas, S. Warriner, A. Nelson, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2185-2189.
- [212] (a) R.T. Boere, A.M. Bond, S. Cronin, N.W. Duffy, P. Hazendonk, J.D. Masuda, K. Pollard, T.L. Roemmele, P. Trana, Y. Zhang, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 214-231; (b) R.J. Baker, A.J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 203-210.
- [213] Chemische Verschiebungen von Dimethylanilin in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR(300.1 MHz): δ = 2.97 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.77 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.27 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR(125.8 MHz): δ = 40.7 (s, NMe<sub>2</sub>), 112.9 (s, C<sub>Ar</sub>), 116.7 (s, C<sub>Ar</sub>), 129.3 (s, C<sub>Ar</sub>), 151.2 (s, C<sub>Ar</sub>) ppm.
- [214] P.A. Wilson, J.A. Wright, V.S. Oganessian, S.J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 6371-6374.
- [215] (a) F. Schaper, A. Geyer, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **2002**, *21*, 473-483; (b) E. Hollink, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562-1569; (c) R.B. Grossman, R.A. Doyle, S.L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 1501-1505; (d) I. Westmoreland, I.J. Munslow, A.J. Clarke, G. Clarkson, P. Scott, *Organometallics* **2004**, *23*, 5066-5074; (e) M.C. Chen, J.A.S. Roberts, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4605-4625; (f) E. Oetten, *Dissertation*, Groningen, **2008**.
- [216] M. Aizenberg, L. Turculet, W.M. Davis, F. Schattenmann, R.R. Schrock, *Organometallics* **1998**, *17*, 4795-4812.
- [217] E.B. Tjaden, D.C. Swenson, R.F. Jordan, J.L. Petersen, *Organometallics* **1995**, *14*, 371-386.
- [218] A.D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436.
- [219] A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics* **1991**, *10*, 3910-3918.
- [220] E. Ihara, V.G. Young, Jr., R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8277-8278.
- [221] K.V. Axenov, *Dissertation*, Helsinki, **2005**.
- [222] (a) S. Beck, S. Lieber, F. Schaper, A. Geyer, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1483-1489; (b) L. Jia, X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842-857.
- [223] (a) S. Beck, A. Geyer, H.-H. Brintzinger, *Chem. Commun.* **1999**, 2477-2478; (b) M. Valentini, H. Rüegger, P.S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2833-2853; (c) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524-560; *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 4368-4374; (d) T.J. Geldbach, P.S. Pregosin, A. Albinati, F. Rominger, *Organometallics* **2001**, *20*, 1932-1938.
- [224] Review über PSGE- und HOESY-Experimente und deren Anwendung in der metallorganischen Chemie: P.S. Pregosin, P.G.A. Kumar, I. Fernandez, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2977-2998.
- [225] (a) J.-M. Ducere, L. Cavallo, *Organometallics* **2006**, *25*, 1431-1433; (b) F. Song, S.J. Lancaster, R.D. Cannon, M. Schormann, S.M. Humphrey, C. Zuccaccia, A. Macchioni, M. Bochmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 1315-1328.
- [226] (a) C. Alonso-Moreno, S.J. Lancaster, J.A. Wright, D.L. Hughes, C. Zuccaccia, A. Correa, A. Macchioni, L. Cavallo, M. Bochmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 5474-5487; (b) K.P. Bryliakov, E.P. Talsi, A.Z. Voskoboinikov, S.J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 6333-6342.
- [227] A.D. Horton, *Organometallics* **1991**, *10*, 3910-3918.
- [228] C. Pellecchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, *13*, 3773-3775.
- [229] M. Bochmann, S.J. Lancaster, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235-2243.
- [230] A. Noor, W.P. Kretschmer, G. Glatz, A. Meetsma, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5088-5098.
- [231] Isolobalbeziehungen können prinzipiell nützlich sein, um Struktur-Wirkungsbeziehungen vorherzusagen. Gerade in der Polymerisationskatalyse divergieren die katalytischen Aktivitäten von isolobalen oder isoelektronischen Komplexen jedoch zum Teil

erheblich, was auf die Komplexität des Polymerisationsmechanismus zurückgeführt wird: R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N.J. Taylor, K.J. Wiacek, S.P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507.

[232] M.L.H. Green, J. Sassmannshausen, *Chem. Commun.* **1999**, 115-116.

[233] A. Al-Humydi, J.C. Garrison, W.J. Youngs, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 193-196.

[234] E.Y.-X. Chen, W.J. Kruper, G. Roof, D.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745-746.

[235] G.V. Bondar, R. Aldea, C.J. Levy, J.B. Jaquith, S. Collins, *Organometallics* **2000**, *19*, 947-949.

[236] Y. Zhang, E.Y.-X. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1464-1471.

[237] Titan-Alkyl-Spezies sollten für eine Dikationisierung vorteilhaft sein, das sie im Vergleich zu ihren Zirkonium-Homologa tendenziell geringere Dimerisierungstendenzen aufweisen.

[238] D. Vagedes, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *64*, 148-155.

[239] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.

[240] M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.

[241] E. Otten, P. Dijkstra, C. Visser, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2005**, *24*, 4374-4386.

[242] J. Pinkas, I. Cisarova, A. Conde, R. Fandos, M. Horacek, J. Kubista, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1971-1980.

[243] Für die massenspektrometrischen und elementaranalytischen Analyseverfahren gilt bei der versuchten Charakterisierung von CpPN-Amido-Spezies das gleiche wie für CpPN-Alkyle: die Stabilität ist nicht ausreichend für das Auftreten von Molekülionenpeaks (FD-MS oder EI-MS) und die ermittelten Kohlenstoffgehalte sind im Schnitt deutlich zu niedrig (ca. 2-4%).

[244] (a) V.I. Kulishov, E.M. Brainina, N.G. Bokly, Y.T. Struchkov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 475; (b) R.D. Rogers, R.V. Bynum, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5238-5239.

[245] (a) M.A. Schmidt, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 3-7; (b) M.A. Schmidt, H.G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 139-142; (c) S. Knajzhanski, G. Cadenas, M. Garcia, C.M. Pérez, I.E. Nifantév, I.A. Kashulin, P.V. Ivchenko, K.A. Lyssenko, *Organometallics* **2002**, *21*, 3094-3099; (d) F. Guérin, C.L. Beddie, D.W. Stephan, R.E. Spence, R.v.H. Wirz, *Organometallics* **2001**, *20*, 3466-3471; (e) H.-H. Brintzinger, H. Gritz, U. Wieder, CCDC-230739, **2004**.

[246] (a) L.J. Irwin, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16716-16717; (b) L.I. Irwin, S.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9972-9973; (c) L.J. Irwin, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1314-1324.

[247] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356; der ADDISON-Parameter beträgt 1 in einer idealen trigonalen Bipyramide und 0 in einer idealen quadratischen Pyramide.

[248] F.T. Edelman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2243-2268.

[249] U. Siemeling, T.-C. Auch, S. Tomm, H. Fink, C. Bruhn, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2007**, *26*, 1112-1115.

[250] W. Scherer, D.J. Wolstenholme, V. Herz, G. Eickerling, A. Brück, P. Benndorf, P.W. Roesky, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2291-2295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2242-2246.

[251] W.-P. Leung, F.-Q. Song, Z.-Y. Zhou, F. Xue, T.C.W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 232-241.

[252] W.J. Gauthier, J.F. Corrigan, N.J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3771-3778.

[253] BDE (Zr-Cl) ~ 117 kcal/mol: (a) D.L. Hildenbrand, *Nuclear Instruments and Methods* **1981**, *186*, 357-363; BDE (Zr-N) in [Cp\*Zr(Cl)-NMe<sub>2</sub>] ~ 85 kcal/mol: (b) R.S. Drago, N.M. Wong, D.C. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 91-98.

[254] BDE (Me<sub>3</sub>Si-NMe<sub>2</sub>) = 98 kcal/mol und BDE (Me<sub>3</sub>Si-Cl) = 117 kcal/mol: (a) R. Walsh in S. Patai and Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Chapter 5, Wiley, New York, **1988**; bzw. (Me<sub>3</sub>Si-Cl) = 113 kcal/mol: (b) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246-252.

[255] C.-H. Qi, S.-B. Zhang, J.-H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3946-3950.

[256] (a) D.C. Bradley, H. Chudzynska, J.D.J. Backer-Dirks, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, M. Motevalli, A.C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1423-1427; (b) Y. Bai, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 825-831; (c) C.C. Cummins, G.D. Van Duyne, C.P. Schaller, P.T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, *10*, 164-170.

[257] K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Centon, G.V. Rees, *Acta Crystallogr. Ser. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 2290-2304.

[258] K.T.K. Chan, L.P. Spencer, J.D. Masuda, J.S.J. McCahill, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 381-390.

[259] 0.008 ppm/°C für 85%ige Phosphorsäure: H.T. Edzes, *Magnet. Res. Chem.* **1992**, *30*, 850-854.

[260] Übliche Energiebarrieren für Rotamere, die durch unterschiedliche Anordnung der Substituenten um das tetraedrisch konfigurierte Phosphoratom zustande kommen, liegen bei 1-2 kcal/mol; beispielhaft: (a) R.W. Allen, H.R. Allcock, *Macromolecules* **1976**, *9*, 956; (b)

- A.W. Johnson, W.C. Kaska, K.A.O. Starzewski, D.A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons Verlag, New York, **1993**; die Verschiebungsdifferenzen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für verschiedene Konformere sind indes sehr klein  $\sim 1$  ppm; beispielhaft: (c) K.V. Katti, R.G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 413-416.
- [261] Beispiele für VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgbare intermolekulare Gleichgewichtsreaktionen: (a) P.J. Domaille, S.D. Ittel, J.P. Jeson, D.A. Sweigart, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 191-199; (b) J. Guan, Q. Shi, L. Zhang, Y. Lin, *Polyhedron* **1995**, *283*, 277-283.
- [262] Beispiele für VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgbare Konformerengleichgewichte: (a) S. Wünneman, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2455-2458; (b) K.A. Azam, A.J. Deeming, M.S.B. Felix, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1793-1799.
- [263] D. Gudat, W. Hoffbauer, A.B. Rozhenko, W.W. Schoeller, M.I. Povolotskii, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 861-866.
- [264] D.K. Dalling, K.W. Zilm, D.M. Grant, W.A. Heeschen, W.J. Horton, R.J. Pugmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3817-4824.
- [265] C.P. Yang, *et al.*, Origin, Version 7.5, Northampton, MA: OriginLab Corporation, **2003**.
- [266] nichtacide Protonen: (a) R.E. Hoffman, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 606-616; hingegen können für acide Protonen wie z. B.  $\text{H}_2\text{O}$  sogar temperaturabhängige Verschiebungen bis etwa 1 ppm/100°C erreicht werden: (b) H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [267] D.P. Krut'ko, M.V. Borzov, E.N. Veksler, A.V. Churakov, J.A.K. Howard, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 3889.
- [268] Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Pyridin: V.K. Jain, S.L. Whittenburg, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2023-2027.
- [269] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 90. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [270] (a) R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 933. (b) K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 321-331.
- [271] S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288-3303.
- [272] beispielhaft: Reaktion zwischen  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  und 2-(Phenylamino)pyridin: M. Polamo, I. Mutikainen, M. Leskela, *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 1036-1037.
- [273] (a) I. Kim, R.F. Jordan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 489-491; (b) B. Thiyagarajan, R.F. Jordan, *Organometallics* **1998**, *17*, 281-283; siehe auch hier zitierte Literatur.
- [274] H.L. Ammon, G.L. Wheeler, P.H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- [275] W.E. Hunter, D.C. Hrcir, R.V. Bynum, R.A. Penttila, J.L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750-755.
- [276] C. Mattheis, A.A.H. van der Zeijden, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 51-58.
- [277]  $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}_3]$  ist bei  $> -20^\circ\text{C}$  sowohl in Lösung als auch im Festkörper instabil; siehe: (a) P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 793-799; (b) P.M. Gurubasavaraj, H.W. Roesky, B. Nekoueishahraki, A. Pal, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324-5331; Kristallstrukturanalyse von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2]$  siehe: (c) W.E. Hunter, D.C. Hrcir, R.V. Bynum, R.A. Penttila, J.L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750-755; (d) P. Meunier, N. Pirio, *Zirconium & Hafnium: Organometallic Chemistry*, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, **2006**.
- [278] K.V. Axenov, I. Kilpeläinen, M. Klinga, M. Leskelä, T. Repo, *Organometallics* **2006**, *25*, 463-471.
- [279] G.M. Diamond, R.F. Jordan, J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024-8033.
- [280] Isolobalbeziehung zwischen Cp- und Alkoxo-Liganden: (a) A.E. Fenwick, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Organometallics* **2003**, *22*, 535-540; (b) M.G. Thorn, J.S. Vilardo, J. Lee, B. Hanna, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Organometallics* **2000**, *19*, 5636-5642; Einsatz von Cp-Alkyloxo-/Aryloxo-Komplexen der 4. Gruppe in der Polymerisationskatalyse: (c) M. Sanz, T. Cuenca, M. Galakhov, A. Grassi, R.K.J. Bott, D.L. Hughes, S.J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 5324-5331; (d) T.-J. Kim, S.-K. Kim, B.-J. Kim, H.-J. Son, J.S. Hahn, M. Cheong, M. Mitoraj, M. Srebro, L. Piekos, A. Michalak, S.O. Kang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5630-5644.
- [281] Cp-Imido-Ligandanalogie: (a) A. Schorm, *Dissertation*, Marburg, **1999**; (siehe auch hier zitierte Literatur); Review zur Anwendung von Cp-Imido-Komplexen in der Polymerisationskatalyse (b): P.D. Bolton, P. Mountford, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 355-366.
- [282] K. Korn, *Dissertation*, Marburg, **1999**; siehe auch hier zitierte Literatur.
- [283] (a) D.M. Friesen, W.E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2008**, *27*, 6596-6604; Polymerisationskatalysatoren des Typs  $[\text{CpTiR}^1_2\text{OR}^2]$  mit unterschiedlichen Resten  $\text{R}^2$ : (b) T.-J. Kim, S.-K. Kim, B.-J. Kim, H.-J. Son, J.S. Hahn, M. Cheong, M. Mitoraj, M. Srebro, L. Piekos, A. Michalak, S.O. Kang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5630-5644; (c) K. Nomura, J. Liu, M. Fujiki, A. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14170-14171.
- [284] R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [285] (a) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 3705-3723; (b) S.Y. Lee, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5877-5878.
- [286] Verschiedene Cycloadditionsreaktionen siehe: K.E. Meyer, P.J. Walsh, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 974-985.
- [287] A.A. Merkoulov, *Dissertation*, Marburg, **2005**.
- [288] Beispiel für die Kristallstrukturanalyse eines dinuklearen Imido-Zirkonium-Komplexes: M. Polamo, I. Mutikainen, M. Leskela, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, 1082-1084.

- [289] R.F. Munha, L.F. Veiros, M.T. Duarte, M.D. Fryzuk, A.M. Martins, *Dalton Trans.* **2009**, 7494-7508.
- [290] Bindungsverhältnisse in hochvalenten Alkyliden-Komplexen siehe: (a) T.R. Cundari, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5231-5243; Review über Metall-Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen (b) J.W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 86-179.
- [291] (a) X. Li, M. Schopf, J. Stephan, J. Kippe, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8660-8661; (b) X. Li, M. Schopf, M. Stephan, J. Kippe, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2006**, *25*, 528-5830; (c) R.R. Schrock, *Chem. Commun.* **2005**, 2773-2777; (d) A.E. Bruce, A.S. Gamble, T.L. Tonker, J.L. Templeton, *Organometallics* **1987**, *6*, 1350-1352; (e) K.A. Reynolds, P.G. Dopico, M.J. Sundermann, K.A. Hughes, M.G. Finn, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1298-1299; (f) A.K. List, G.L. Hillhouse, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, *8*, 2010-2016.
- [292] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104.
- [293] (a) H. van der Heijden, B. Hessen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 145-146; (b) P.-J. Sinemma, L. Veen, A.L. Spek, N. Veldman, J.H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245-4247; (c) S. Kahlert, H. Görls, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1958-1962; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1857-1861; Review über Titan-Alkylidene: (d) R. Beckhaus, C. Santamaria, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 81-97.
- [294] (a) J.H. Wengrovius, R.R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 319-327; (b) J. Schwartz, K.I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, C1.
- [295] M.D. Fryzuk, S.S.H. Mao, M.J. Zaworotko, L.R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336-5337.
- [296] M.D. Fryzuk, P.B. Duval, S.S.S.H. Mao, S.J. Rettig, M.J. Zaworotko, L.R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1707-1716.
- [297] R.P.K. Babu, R. McDonald, S.A. Decker, M. Klobukowski, R.G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4226-4229.
- [298] A. Wang, H. Sun, X. Li, *Organometallics* **2009**, *28*, 5285-5288.
- [299] H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 907-927.
- [300] (a) J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1195-1197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 731-733; (b) J. Sundermeyer, K. Weber, O.J. Nurnberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1631-1633; (c) S. Schmidt, *Dissertation*, Würzburg, **2002**.
- [301] (a) X. Li, M. Schopf, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2002**, *21*, 2356-2358; (b) X. Li, A. Wang, L. Wang, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2007**, *26*, 1411-1413; (c) X. Li, A. Wang, H. Sun, L. Wang, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3456-3460.
- [302] (a) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 91-108; (b) G. Erker, U. Korek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 133-147.
- [303] Gerade in vielen metallorganischen Verbindungen werden im Festkörper ausgeprägte dynamische Effekte beobachtet: D. Braga, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 633-665.
- [304] K.I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3207-3211.
- [305] M. Said, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1354-1363.
- [306] J.L. Atwood, G.K. Barker, J. Holton, W.E. Hunter, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6645-6652.
- [307] P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armantrout, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5178-5186.
- [308] H.R. Hudson, T.A. Modro, P.H. van Rooyen, C.C.P. Wagener, K. Wallace, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 41-46.
- [309] M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627-1634.
- [310] D. Steinborn, *Grundlagen der Metallorganischen Komplexkatalyse*, 1. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [311] F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 305-317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 299-311.
- [312] S. Fantacci, F.D. Angelis, A. Sgamellotti, *Organometallics* **2001**, *20*, 4031-4039.
- [313] L.D. Durfee, I.P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059-1079; chemische Verschiebungswerte für  $\eta^2$ -zirkoniumgebundene Acyl-Kohlenstoffatome werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum i. d. R.  $> 200$  ppm gefunden.
- [314] J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sammer, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2716-2724.
- [315] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, Thieme-Verlag, 7. überarbeitete Auflage, **2005**.
- [316] Das Proton der Methylen-Einheit, welches nicht an der agostischen Wechselwirkung partizipiert, wird bei  $\delta_{\text{H}} = 1.15$  ppm gefunden; vgl.: M. Etienne, J.E. McGrady, F. Maseras, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 635-643.
- [317] M.E. Thompson, S.M. Baxter, A.R. Bulls, B.J. Burger, M.C. Nolan, B.D. Santarsiero, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203-219.
- [318] M. Mena, M.A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1118-1119.
- [319] A.R. Dias, A.M. Galvao, A.C. Galvao, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *632*, 157-163.

- [320] Es werden fünf sehr breite Resonanzen zwischen 4.49-5.19 ppm detektiert, die allerdings miteinander überlappen und keine Feinstruktur aufweisen, so dass eine Auswertung nicht möglich ist.
- [321] T. Ratajczyk, M. Pecul, J. Sadlej, T. Helgaker, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2758-2769.
- [322] J. Geertsens, J. Oddershede, *Magnet. Res. Chem.* **1993**, *31*, 722-725.
- [323] M. Barfield, D.M. Grant, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2054-2059.
- [324] H.S. Gutowsky, M. Karplus, D.M. Grant, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1278-1289.
- [325] (a) A.K. Hughes, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945; es soll an dieser Stelle betont werden, dass  $\alpha$ -H-agostische Wechselwirkungen sich oft nur marginal auf die  $^2J_{\text{HfH}}$ -Kopplungskonstante auswirken: (b) H. Weiss, F. Haase, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 492-496.
- [326] C.M. Kozak, P. Mountford, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry: Zirconium & Hafnium: Inorganic & Coordination Chemistry*, **2006**.
- [327] G.S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2789-2794.
- [328] S. Pillet, G. Wu, V. Kulsomphob, B.G. Harvey, R.D. Ernst, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1937-1949.
- [329] F.D. Saeva, G.R. Oh, R.F. Ziolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5421-5422.
- [330] N.S. Radu, M.P. Engeler, C.P. Gerlach, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3621-3622.
- [331] N.B. Hannay, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1357-1360.
- [332] Endiamid-Bildung am Beispiel eines CGCs: C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962-3965.
- [333] am Beispiel eines CGCs: (a) T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, *Organometallics* **2001**, *20*, 4122-4125; vergleich des chemischen Profils von RNC- und CO-Liganden: (b) I.P. Cszonska, L. Szepes, A. Modelli, *J. Mass. Spectrom.* **2004**, *39*, 1456-1466.
- [334] J. Cano, P. Royo, M.E.G. Mosquera, *Organometallics* **2005**, *24*, 2424-2432.
- [335] Insertion in Zr-N-Bindung: (a) A. Devi, R. Bhakta, A. Milanov, M. Hellwig, D. Barreca, E. Tondello, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, R. Fischer, *Dalton Trans.* **2007**, 1671-1676; Insertion in Zr-C-Bindung: (b) J.A. Tunge, C.J. Czerwinski, D.A. Gately, J.R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 254-260.
- [336] S. Helmstetter, *Bachelorarbeit*, Marburg, **2009**; (betreuende Doktorandin: N.K. Hangaly).
- [337] A.D. Horton, A.G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 8-10.
- [338] M.-S. Cheung, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 5217-5220.
- [339] das erste Beispiel für eine Alkin-Insertion in eine ungespannte Zr-N-Bindung: (a) D.C. Leutch, C.S. Turner, L.L. Schafer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6526-6530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6382-6386; das erste Beispiel für eine Alkin-Insertion in eine Zr-N-Bindung überhaupt: (b) P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 13-47.
- [340] exemplarisches Beispiel: J.J. Eisch, F.A. Owuor, P.O. Otieno, *Organometallics* **2001**, *20*, 4132-4134.
- [341] G. Erker, W. Fromberg, R. Mynott, B. Gabon, C. Kruger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 456-458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 463-465.
- [342] D.G. Sekutowski, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1376-1382.
- [343] P.N.V. Pavan Kumar, E.D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 125-131.
- [344] F. Lindenberg, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1531-1534.
- [345] G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 911-920.



# Kapitel 3: CpPN-Komplexe des Titans

---

## Inhalt

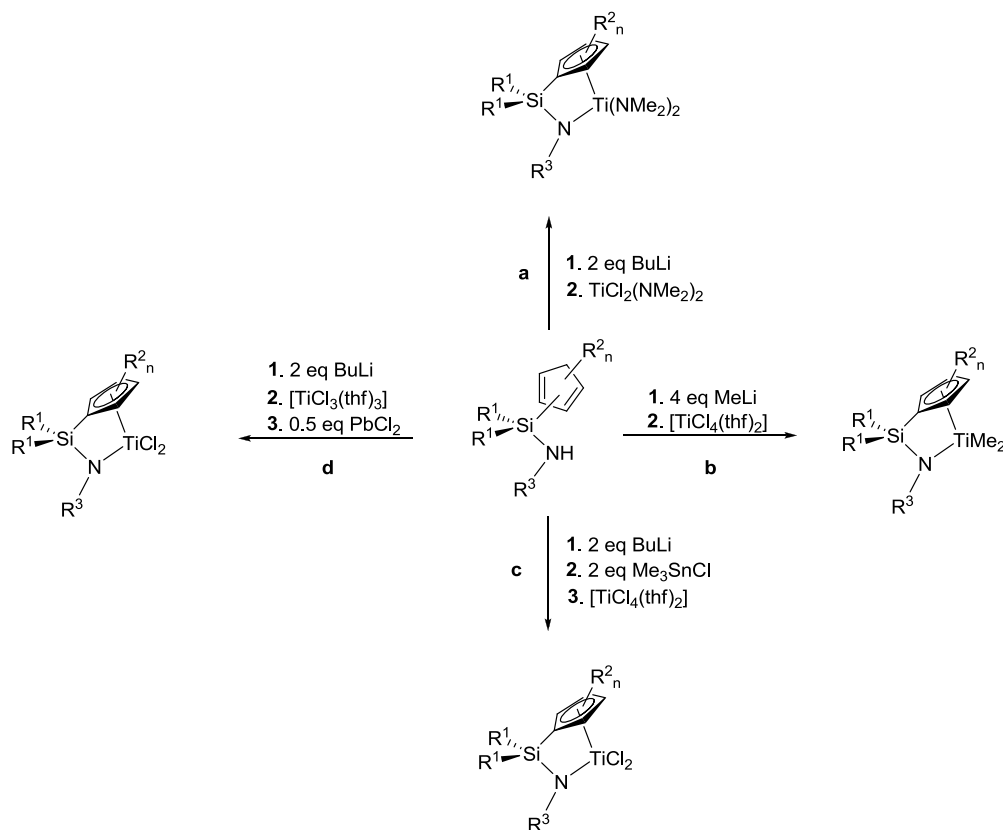
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>214</b>
<b>2</b>	<b>Darstellung von CGCs des Titans .....</b>	<b>214</b>
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>217</b>
<b>4</b>	<b>Salzmetathesereaktionen .....</b>	<b>218</b>
<b>5</b>	<b>Metallierungsreaktionen .....</b>	<b>222</b>
5.1	Umsetzungen mit $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ .....	222
5.2	Umsetzungen mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ .....	223
5.3	Umsetzungen mit $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ .....	228
<b>6</b>	<b>Derivatisierungsreaktionen .....</b>	<b>233</b>
6.1	Umsetzung der Amido-Spezies mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .....	233
6.2	Derivatisierung der Trichlorido-CpPN-Komplexe .....	235
6.3	Darstellung von Imido-CpPN-Titan-Komplexen .....	238
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>243</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>245</b>

## 1 Einleitung

Eine Reihe von theoretischen Studien belegt, dass Titan innerhalb der Reihe der 4. Gruppe das Element ist, welches sowohl für Metallocen-Derivate<sup>[1]</sup> als auch für CGCs<sup>[2]</sup> über das höchste intrinsische Potential in der Polymerisationskatalyse von unpolaren Monomeren verfügt. Dennoch wird die Metallocen-Chemie hinsichtlich deren Anwendung in der Polymerisationskatalyse von Zirkonium dominiert,<sup>[3]</sup> da für Titanocen-Derivate oft bereits bei moderaten Temperaturen Desaktivierungsreaktionen in Form von Reduktionen zu Titan(III)-Spezies<sup>[4]</sup> oder Ligandtransferreaktionen auf Aluminium beobachtet werden.<sup>[5]</sup> Ein anderes Bild ergibt sich für die Komplexklasse der *ansa*-Cyclopentadienylsilylamido-Komplexe, die deutlich widerstandsfähiger gegenüber Reduktionen sind und eine erhöhte Stabilität gegenüber MAO aufweisen.<sup>[6]</sup> Bei dieser Komplexklasse ist Titan das meist untersuchte Element, wobei die entsprechenden Komplexe oft erheblich höhere Aktivitäten aufweisen als die homologen Zirkonium- und Hafnium-Derivate.<sup>[7]</sup> Titan fungiert zudem als katalytisch wirksames Metallzentrum in einer Reihe anderer katalytischer Prozesse. Z. B. stellen fluoridierte Halbsandwich-Komplexe des Typs  $[\text{CpTiF}_3]$  hochaktive Präkatalysatoren für die syndiospezifische Styrol-Polymerisation dar.<sup>[8]</sup> Titanocendifluoride<sup>[9]</sup> sind etablierte Katalysatoren für die asymmetrische Hydrosilylierung von Iminen.<sup>[10]</sup> Anwendungen in denen CGCs des Titans eingesetzt wurden, sind neben der katalytischen Hydroaminierung (siehe Abschnitt Hydroaminierung) auch die Hydroborierung,<sup>[11]</sup> die enantioselektive Hydrogenierung von Iminen<sup>[12]</sup> und die enantioselektive Carbaluminierung.<sup>[13]</sup> Neben der breiten Palette an chemischen Reaktionen, die durch Titan katalysiert werden können, sind es aber vor allem die vorteilhaften Eigenschaften in der Polymerisationskatalyse, die die Koordination eines CpPN-Liganden an ein Titanzentrum als naheliegendes Synthesziel definieren.

## 2 Darstellung von CGCs des Titans

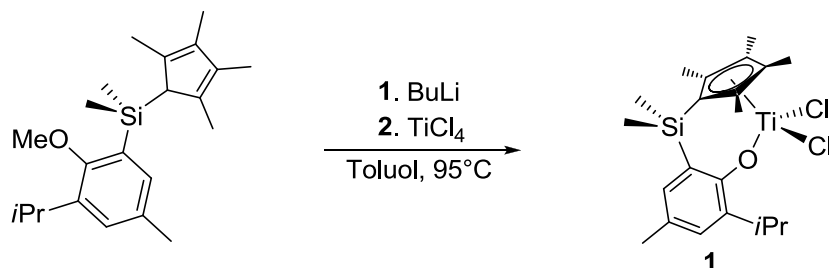
Für die Synthese von CGCs des Titans steht ein großes Repertoire an literaturbekannten Syntheserouten zur Verfügung (siehe auch Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 1.4).<sup>[14]</sup> Die Salzmetathese, die von OKUDA<sup>[15]</sup> erfolgreich zur Synthese des ersten CGCs des Titans verwendet wurde, besitzt auch heutzutage noch einen hohen Stellenwert bei der Darstellung von gespannten Chelatsystemen. Dadurch bedingt, dass Titan(IV) mit einem Ionenradius von 60.5 pm (für KZ = 6)<sup>[16]</sup> deutlich kleiner ist als seine Homologen Zirkonium(IV) (72 pm, KZ = 6)<sup>[16]</sup> und Hafnium(IV) (71 pm, KZ = 6)<sup>[16]</sup> spielen Nebenreaktionen wie *at*-Komplexbildung oder die Bildung von *spirozyklischen* Metallocen-Derivaten keine so bedeutende Rolle.<sup>[17]</sup> Problematisch ist hingegen die leichtere Reduzierbarkeit von Titan(IV), wodurch bei Salzmetathesen häufig ungewollte Redoxvorgänge ablaufen, bei denen eine Reduktion zu Titan(III) beobachtet wird. Im Laufe der Jahre wurden neue Ausführungsformen der Salzmetathese entwickelt, die darauf zielen, Redoxvorgänge weitgehend zu inhibieren. Etablierte Methoden sind in Schema 1, exemplarisch für die Darstellung von CpSiN-Komplexen des Titans dargestellt.



**Schema 1:** Verschiedene Ausführungsformen von salzmetathetischen Umsetzungen zur Darstellung von CpSiN-Titan-Komplexen ohne konkurrierende Redoxvorgänge.

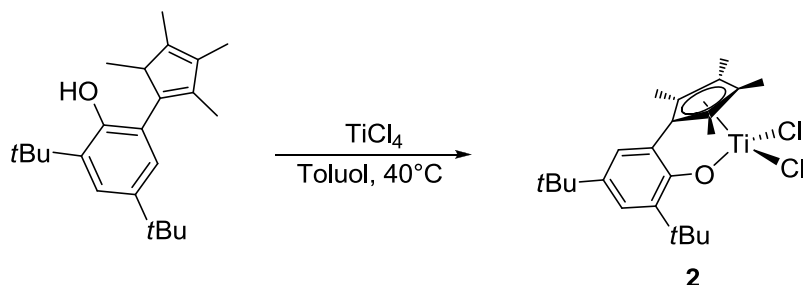
Eine Möglichkeit, um sowohl Reduktionsvorgänge als auch *at*- oder *spiro*-Komplexbildung zu vermeiden, ist die Verwendung von weniger LEWIS-aciden, gemischtsubstituierten Amido-Chlorido-Präkursoren wie z. B. TiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**a**),<sup>[18]</sup> die über eine geringere LEWIS-Acidität verfügen. Gemischtsubstituierte Alkyl-/Chlorido-Titan-Komplexe sind zwar sowohl von *Neosilyl*-Derivaten<sup>[19]</sup> als auch von Benzyl-Derivaten<sup>[20]</sup> beschrieben, zeigen aber nur eine sehr geringe Stabilität und wurden deswegen in der Synthese bisher nur sehr selten verwendet. Als selektiver Zugangsweg zu CGCs des Titans(IV) wird das Eintopfverfahren nach RESCONI beschrieben.<sup>[21]</sup> Dabei wird der Ligand durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten MeLi lithiiert und anschließend mit dem Metall-Präkursor in Gegenwart von zwei weiteren Äquivalenten MeLi in einer Eintopfsynthese zu der entsprechenden Methyl-Spezies umgesetzt (**b**). Eine weitere Möglichkeit um Reduktionsvorgänge zu vermeiden, besteht in Umsetzungen mit weniger ionisch aufgebauten Ligandbausteinen. So haben sich Cyclopentadienylstannane<sup>[22]</sup> oder auch Distannyle<sup>[23]</sup> als milde Überträger von Cyclopentadienylamido-Chelatliganden etabliert (**c**). Einer ähnlichen Methodik folgend wurden auch Cyclopentadienylsilane erfolgreich als milde Cp-Übertragungsreagenzien eingesetzt.<sup>[24]</sup> Die Synthesestrategie **d** basiert auf einer anderen Herangehensweise, bei der bereits ein Titan(III)halogenid (z. B. [TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>]) als Metall-Präkursor für die salzmetathetische Umsetzung eingesetzt wird. Der gewünschte Titan(IV)-Komplex wird dann in einer zweiten Stufe durch milde Oxidation des Titan(III)zentrums, z. B. mittels PbCl<sub>2</sub>, erhalten.<sup>[25]</sup>

Zwei besonders elegante Synthesemethoden, denen kein Pendant aus der Zirkonium- oder Hafniumchemie gegenübergestellt werden kann, sind die in Schema 2 und 3 dargestellten einstufigen Synthesesequenzen. Die Reaktion, die in Schema 2 abgebildet ist, basiert zunächst auf einer klassischen Salzmetathese, bei der die Cp-Einheit deprotoniert wird und unter Eliminierung von Lithiumchlorid an das Titanzentrum koordiniert. Der *in situ* gebildete unverbrückte Halbsandwich-Komplex eliminiert bei höheren Temperaturen spontan MeCl, wobei die Ether-Schutzgruppe entfernt und der CGC **1** gebildet wird.<sup>[26]</sup>



**Schema 2:** Eintopfsynthese zur Darstellung eines CGCs des Titans *via* Salzmetathese und *in situ* MeCl-Eliminierung.<sup>[26]</sup>

Bei der in Schema 3 dargestellten Reaktion wird der protonierte Ligand zunächst an  $\text{TiCl}_4$  präkoordiniert und anschließend durch Erhitzen der Reaktionsmischung die Eliminierung von 2 eq HCl induziert, wobei letztlich der CGC **2** gebildet wird.<sup>[27]</sup> Ähnliche Eintopfsynthesen zum Aufbau von CGCs des Titans wurden unter Zusatz einer Hilfsbase wie  $\text{NEt}_3$  beschrieben (aminassistierte HCl-Eliminierung).<sup>[28]</sup>

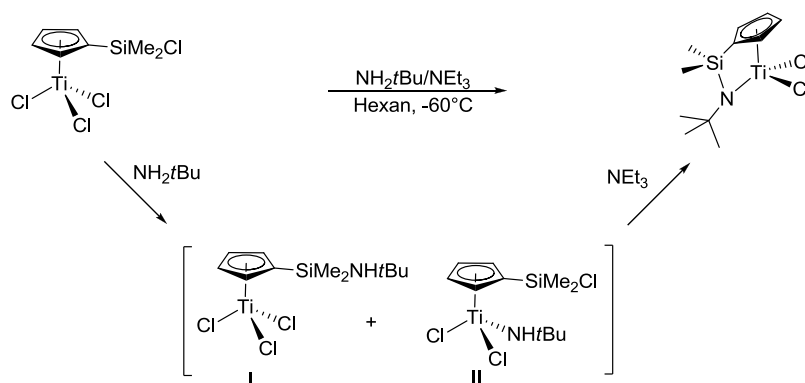


**Schema 3:** Eintopfsynthese zur Darstellung eines CGCs des Titans *via* Präkoordination und thermisch induzierter HCl-Eliminierung.<sup>[27]</sup>

Der hohe Stellenwert der verschiedenen Salzmetathese-Varianten zur Darstellung von CGCs des Titans ist unter anderem darin begründet, dass übliche titanbasierte Metallierungsreagenzien für Amin-<sup>[29]</sup> und Alkaneliminierungen<sup>[30]</sup> im Vergleich zu den höheren Homologen der 4. Gruppe eine deutlich geringere Reaktivität besitzen. Als Begründung hierfür werden zum Einen die sterisch überfülltere Koordinationssphäre<sup>[31]</sup> und zum Anderen die höhere Elektronegativität des Titans aufgeführt<sup>[20]</sup> (Elektronegativität nach PAULING: Ti, 1.54; Zr, 1.33; Hf, 1.3).<sup>[32]</sup> Je nach zu metallierenden Liganden können aus der geringeren Reaktivität der Titan-Vorläufer Vor- oder Nachteile entstehen. So ist bei Alkaneliminierungsreaktionen die Neigung zur Bildung von *spiro*-Verbindungen gegenüber Umsetzungen mit entsprechenden Zirkonium- und Hafniumverbindungen signifikant reduziert.<sup>[33]</sup> Auf der anderen Seite können wenig acide Ligandensysteme oft nicht unter milden Reaktionsbedingungen mit den entsprechenden Titan-Präkursoren zur Reaktion gebracht

werden. Letzteres ist besonders beim Einsatz von Titanalkylen als Metallpräkursoren problematisch, da diese tendenziell thermisch weniger stabil sind als die entsprechenden Zirkonium- und Hafniumalkyle (die *Neosilyl*-Derivate des Titans und Zirkoniums sind in etwa gleich stabil),<sup>[34]</sup> wodurch die Reaktionstemperaturen und/oder Reaktionszeiten nicht beliebig erhöht werden können.

Eine Alternative zu den gängigen Syntheserouten, die i. d. R. auf der Darstellung des Ligand-Präkursors und der anschließenden Komplexierung an das Titanzentrum basieren, sind sogenannte Templatreaktionen. Bei diesen wird der Chelatligand schrittweise in der Ligandensphäre des Zentralmetalls aufgebaut. Eine literaturbekannte Beispielreaktion ist in Schema 4 dargestellt.<sup>[35a]</sup>



**Schema 4:** Templatsynthese zur Darstellung von CpSiN-CGCs des Titans.<sup>[35a]</sup>

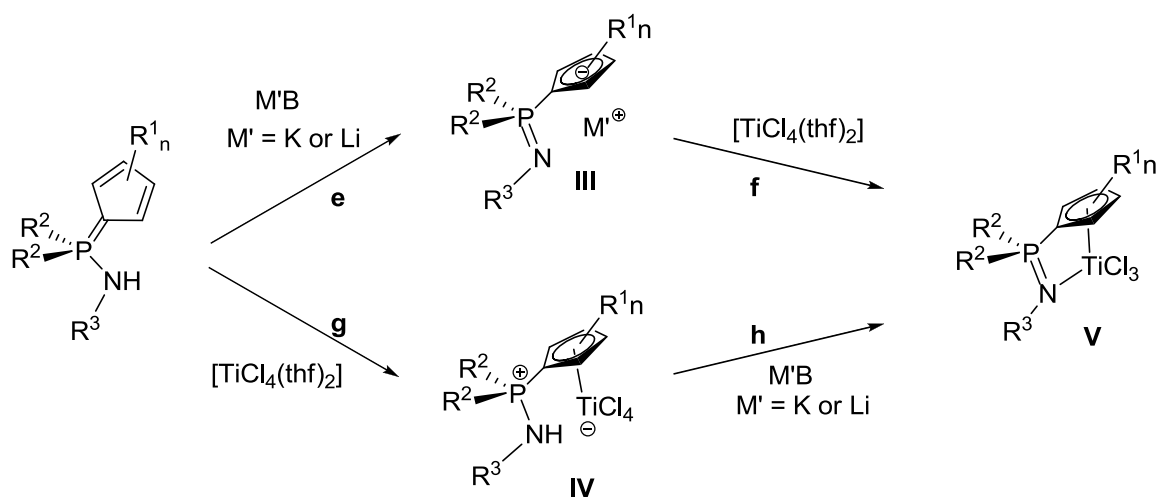
Die Reaktion verläuft zunächst über Aminolyse einer Silicium-Chlor- bzw. Titan-Chlor-Bindung, wobei ersteres für Titan-Komplexe bevorzugt stattfindet.<sup>[36]</sup> Dabei werden die Intermediate **I** und **II** erhalten. Bei der nun folgenden Reaktion mit 1 eq NEt<sub>3</sub> wird, unabhängig vom gebildeten Zwischenprodukt **I** oder **II**, über eine intramolekulare baseninduzierte HCl-Eliminierung der entsprechende CGC gebildet.<sup>[14a]</sup> Diese Methode ist im Besonderen für den Aufbau von CGCs des Titans geeignet,<sup>[22a]</sup> da der zweite Schritt der HCl-Eliminierung für entsprechende Zirkonium-Vorläufer oft nicht quantitativ verläuft.

### 3 Aufgabenstellung

Für die Darstellung von CpPN-Komplexen des Zirkoniums wurden verschiedene Syntheserouten erarbeitet und eine große Zahl an unterschiedlich aufgebauten Komplexen charakterisiert. Die Ergebnisse sollten nun auf die Synthese homologer Titanverbindungen übertragen werden, wobei insbesondere, in Hinblick auf deren Anwendung als Polymerisationskatalysatoren, der Schwerpunkt auf die Darstellung von Chlorido- und Alkyl-Spezies gelegt werden sollte. Des Weiteren sollten strukturelle Unterschiede zu den entsprechenden Zirkonium-Komplexen herausgearbeitet und erste Reaktivitätsstudien durchgeführt werden.

## 4 Salzmetathesereaktionen

Für die Darstellung von CpPN-Titan-Komplexen *via* Salzmetathese wurden verschiedene Syntheseverarianten in Betracht gezogen. Zum Einen sollte die klassische Methode durchgeführt werden, bei welcher der protonierte Ligand zunächst durch Umsetzung mit einer geeigneten Alkalimetallbase  $M'B$  ( $M' = K, Li$ ;  $B = \text{Base}$ ) in das entsprechende Ligandsalz **III** überführt wird (**e**, Schema 5). In einer zweiten Stufe erfolgt dann die eigentliche Metathesereaktion durch Umsetzung mit einem Titanhalogenid, wobei üblicherweise die THF-Addukte der Chloride  $[TiCl_4(thf)_2]$  verwendet werden (**f**, Schema 5). Eine alternative Herangehensweise besteht darin, zunächst den Liganden an ein Titanhalogenid zu präkoordinieren (**g**, Schema 5). Anschließend wird der Addukt-Komplex **IV** mit geeigneten Metallbasen  $M'B$  ( $M' = K, Li$ ;  $B = \text{Base}$ ) deprotoniert (baseninduzierte HCl-Eliminierung, **h**, Schema 5). Bei beiden Reaktionen sollte als Produkt der entsprechende Trichlorido-CpPN-Titan-Komplex **V** erhalten werden.

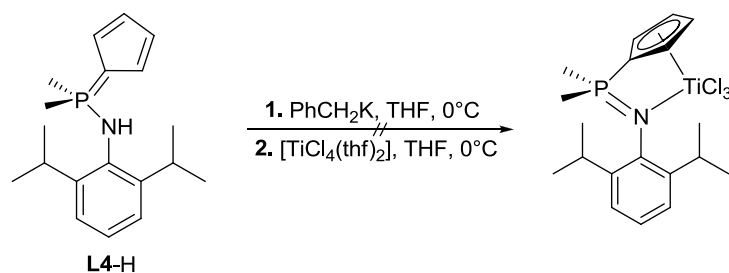


Schema 5: Zwei verschiedene Varianten von Salzmetathesereaktionen ( $B = \text{Base}$ ).

Beide Synthesemethoden wurden bereits erfolgreich in der CpPN-Chemie des Chroms<sup>[37]</sup> und des Vanadiums<sup>[38a]</sup> eingesetzt.

Für die klassische Salzmetathesereaktion wurde der Ligand **L4-H\*** als Edukt eingesetzt (Schema 6). Im ersten Schritt dieser Reaktionssequenz wurde als Base, zur Deprotonierung des Liganden, Benzylkalium verwendet. Als Lösungsmittel wurde THF gewählt, so dass homogene Reaktionsbedingungen vorlagen. Der selektive und quantitative Umsatz des Liganden zum entsprechenden Kaliumsalz wurde durch eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nachgewiesen ( $\delta_P = -4.8$  ppm; THF). Das *in situ* generierte Kaliumsalz wurde ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt. Dabei wurde die Lösung dieses Salzes in THF bei  $0^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung von  $[TiCl_4(thf)_2]$  in THF gegeben. Diese Reihenfolge der Zugabe wurde gewählt, um die potentielle Bildung von *spiro*-Verbindungen zu vermeiden. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

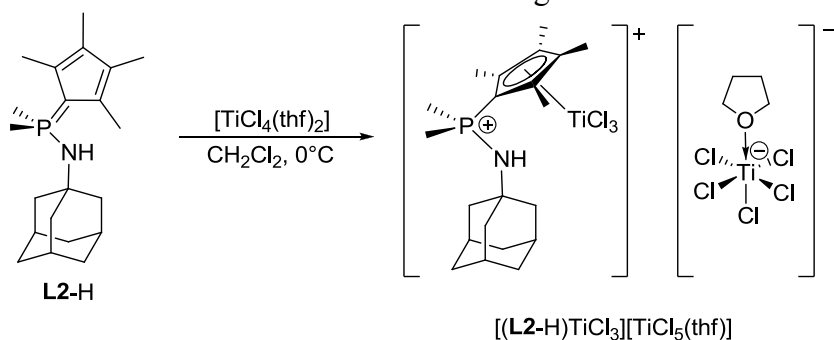


**Schema 6:** Versuch der Darstellung von CpPN-CGCs über die klassische Salzmetatheseroute.

Bei der anschließend durchgeführten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle wurden drei Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert:  $\delta_{\text{P}} = 37.0$  (21%), 39.2 (br, 55%), 56.6 (br, 24%) ppm. Die zwei stark verbreiterten Signale ließen vermuten, dass als Nebenreaktion die Reduktion zu  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Spezies eingetreten sein könnte, welche als paramagnetische Substanzen kurze Relaxationszeiten und somit verbreiterte Signale im entsprechenden Spektrum aufweisen. Keines der Signale lag im interessierenden Bereich von ca. 25–28 ppm, welcher auf der Grundlage der Verschiebungswerte der analog aufgebauten CpPN-Zirkoniumverbindungen für Trichlorido-CpPN-Titan-Komplexe zu erwarten wäre.

Für die zweite Synthesestrategie wurde der Ligand **L2-H** gewählt, da für den Präkoordinationsschritt ein Neutralligand mit hohem Elektronendonorumvermögen von Vorteil ist.<sup>[38b]</sup>  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  wurde bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung vorgelegt und der Ligand **L2-H** als Feststoff zugegeben. Aus der zunächst vorliegenden orangefarbenen Lösung fiel nach 16-stündigem Rühren bei RT ein orangeroter Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die Verbindung zeigte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = 33.5$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ). Im Bereich zwischen  $\delta_{\text{H}} = 4.20$ – $4.23$  ppm ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) wurde eine breite Resonanz gefunden, welche einem stickstoffgebundenen Proton zugeordnet werden konnte (kein Kreuzsignal im HMQC-Spektrum). Bei  $\delta_{\text{H}} = 1.80$ – $1.84$  und  $3.71$ – $3.75$  ppm wurden die Resonanzen eines koordinierten THF-Moleküls detektiert (via Kopplungsmuster und HMQC-Analyse).

Durch Übersichten einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit Hexan wurden bei RT Einkristalle der Verbindung erhalten, die geeignet für eine kristallographische Charakterisierung waren. Als Reaktionsprodukt wurde schließlich das in Schema 7 dargestellte salzartige Reaktionsprodukt identifiziert, bei dem ein kationischer CpPN-Titan-Addukt-Komplex von einem anionischen Pentachloridotitanat-THF-Addukt umgeben ist.



**Schema 7:** Bildung eines CpPN-Addukt-Titan-Komplexes.

Relevante Bindungsabstände, Bindungswinkel sowie Torsionswinkel der Verbindung  $[(\mathbf{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]^*$  sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Eine Darstellung der Molekülstruktur findet sich in Abbildung 1.

**Tabelle 1:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindung  $[(\mathbf{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]$ .

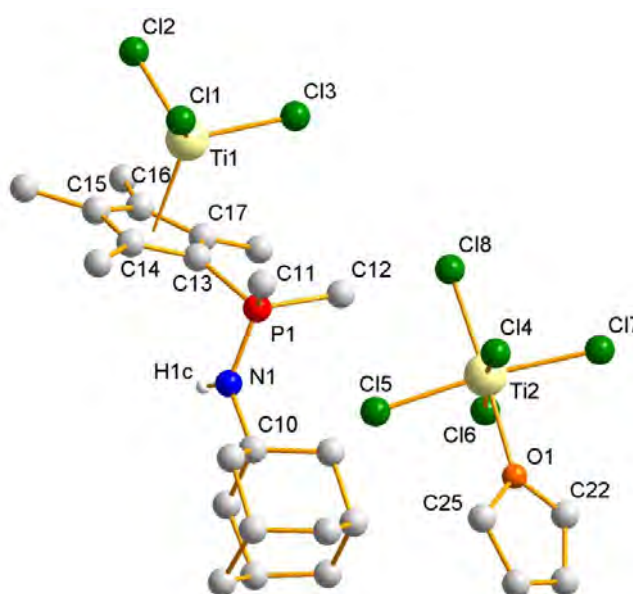
Abstände / Å		Winkel / °	
Ti1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.038	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-Cl1	115.0
Ti1-Cl3	2.347(3)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-Cl2	116.0
Ti1-Cl4	2.387(3)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-Cl3	116.0
Ti1-Cl5	2.363(4)	Cl1-Ti1-Cl2	102.7(1)
Ti1-Cl6	2.368(3)	Cl1-Ti1-Cl3	103.2(1)
Ti1-Cl7	2.396(3)	Cl2-Ti1-Cl3	102.1(1)
C13-C14	1.433(5)	O1-Ti2-Cl4	85.9(1)
C14-C15	1.422(5)	O1-Ti2-Cl5	85.9(1)
C15-C16	1.420(5)	O1-Ti2-Cl6	86.0(1)
C16-C17	1.427(5)	O1-Ti2-Cl7	87.8(1)
C17-C13	1.439(5)	Cl4-Ti2-Cl5	91.1(1)
Ti1-Cl1	2.210(1)	Cl5-Ti2-Cl6	90.9(1)
Ti1-Cl2	2.227(2)	Cl6-Ti2-Cl7	87.9(1)
Ti1-Cl3	2.222(2)	Cl4-Ti2-Cl7	89.1(1)
Ti1-N1	4.949(3)	Cl4-Ti2-Cl8	93.4(1)
P1-N1	1.620(3)	Cl5-Ti2-Cl8	91.4(1)
P1-Cl3	1.793(3)	Cl6-Ti2-Cl8	94.8(1)
P1-C11	1.778(4)	Cl7-Ti2-Cl8	95.0(1)
P1-C12	1.787(4)		
Ti2-Cl4	2.305(2)	C13-P1-N1-C1	175.7(3)
Ti2-Cl5	2.319(2)	C24-C25-O1-C22	2.7(6)
Ti2-Cl6	2.318(2)	C23-C22-O1-C25	1.6(6)
Ti2-Cl7	2.319(2)	C25-O1-Ti2-Cl4	44.1(3)
Ti2-Cl8	2.269(1)	C25-O1-Ti2-Cl5	45.3(3)
Ti2-O1	2.140(3)	C22-O1-Ti2-Cl6	38.4(3)
		C22-O1-Ti2-Cl7	52.8(3)

Die Verbindung  $[(\mathbf{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]$  kristallisiert in einem monoklinen Kristallgitter in der Raumgruppe  $P 2_1$  mit einem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro asymmetrischer Einheit und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Kation ist das Titanatom Ti1 mit einer Koordinationszahl von vier verzerrt tetraedrisch von seinen Liganden umgeben. Die Verzerrung zeigt sich in  $\angle(\text{Cl-Ti-Cl})$ -Bindungswinkeln, die mit 103.2(1)-102.1(1)° deutlich kleiner, bzw. in  $\angle(\text{Cp}_{\text{zentroid}}\text{-Ti-Cl})$ -Bindungswinkeln, die mit 115.0(1)-116.0(1)° deutlich größer sind als sie für den idealen Tetraederwinkel von 109.45°<sup>[39]</sup> erwartet würden. Die Cp-Einheit ist mit einer Haptizität von fünf an das Titanatom (Ti1) koordiniert. Dies ergibt sich eindeutig aus den geringen Bindungslängenalternanzen der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Ti-}$  und  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Abstände, die im Bereich zwischen 2.347(3)-2.396(3) Å bzw. 1.420(5)-1.439(5) Å liegen. Die  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungsabstände liegen zwischen den zu erwartenden Werten für eine C-C-Einfach- (1.53-1.55 Å) und einer C-C-Doppelbindung (1.31-1.34 Å).<sup>[40]</sup> Der Abstand des Titanatoms zum

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .



Zentrum des Cp-Rings beträgt 2.038 Å und ist damit nur geringfügig länger als in der strukturell verwandten Verbindung [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)TiCl<sub>3</sub>], in welcher der Cp<sub>(zentroid)</sub>-Ti-Abstand 2.010 Å beträgt.<sup>[41]</sup> Die geringfügige Bindungslängenelongation ist darauf zurückzuführen, dass der CpPN-Ligand in [(L2-H)TiCl<sub>3</sub>][TiCl<sub>5</sub>(thf)]\* als Neutralligand fungiert, während in [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)TiCl<sub>3</sub>] das Cp-Fragment formal monoanionisch geladen ist. Die drei P-C-Bindungen weisen mit Bindungsabständen von d(P-C) = 1.778(4)-1.793(3) Å allesamt einen Bindungscharakter auf, der dem einer Einfachbindung zuzuordnen ist.<sup>[42]</sup> Der Bindungsabstand zwischen N1 und P1 liegt mit 1.620(3) Å nur etwas oberhalb von P(V)=N-Abständen wie sie üblicherweise in Phosphazenen gefunden werden.<sup>[43]</sup> Die an das Titanatom Ti1 gebundenen Chlorido-Substituenten weisen Ti-Cl-Bindungsabstände im Bereich zwischen 2.210(1)-2.227(2) Å auf und liegen damit ebenfalls im zu erwartenden Bereich von Ti-Cl-Abständen in strukturell verwandten Halbsandwich-Komplexen.<sup>[40,41]</sup>



**Abbildung 1:** Molekülstruktur von [(L2-H)TiCl<sub>3</sub>][TiCl<sub>5</sub>(thf)]; das Proton am Stickstoffatom N1 wurde in der Differenzfourierkarte gefunden.

Im Titanat-Anion ist das Titanatom Ti2 von fünf Chlorido-Substituenten und einem Tetrahydrofuran-Liganden umgeben (KZ = 6). Das Koordinationspolyeder lässt sich als gestauchtes Oktaeder bezeichnen, wobei die Stauchung entlang der Bindungsachse Cl8-Ti2-O1 auftritt. Im Titanat-Anion weisen die vier äquatorial gebundenen Chloratome (Cl4-Cl7) mit d(Ti-Cl) = 2.305(2)-2.319(2) Å vergleichbare Bindungsabstände zum Titanzentrum auf. Der Bindungsabstand zum axial gebundenen Chlorido-Liganden, Cl8, ist hingegen mit 2.269(1) Å schwach kontrahiert. Alle Ti-Cl-Bindungsabstände im hier diskutierten anionischen Fragment sind erwartungsgemäß größer als die Ti-Cl-Bindungsabstände im kationischen CpPN-Titan-Addukt. Die Ti-O-Bindung weist eine Länge von 2.140(3) Å auf und ist damit nur geringfügig länger als z. B. der Ti-O-Bindungsabstand in dem  $\mu$ -Chlorido-verbrückten zweikernigen Komplex [Ti<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(thf)<sub>4</sub>] (d(Ti-O) = 2.09 Å).<sup>[44]</sup> Die Beobachtung, dass der Bindungsabstand vom Titanatom Ti2 zum axial gebundenen Chloratom Cl8 kürzer ist als der betreffende Abstand zu den äquatorial gebundenen

\* L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd.

Chloratomen (Cl4-7) lässt den Rückschluss zu, dass in dem hier diskutierten Fall der anionische Chlorido-Ligand einen stärkeren *trans*-Einfluss ausübt als der Tetrahydrofuran-Ligand, welcher als neutraler Donor fungiert.

Zusätzlich zur Stauchung des Polyeders ist das Titanzentrum schwach aus der durch die vier äquivalenten Chlorido-Liganden aufgespannten Ebene in Richtung des fünften Chlorido-Liganden verschoben. Dies spiegelt sich in den  $\angle(\text{Cl8-Ti2-Cl(4-7)})$ -Bindungswinkeln von  $91.4(1)\text{--}95.0(1)^\circ$  sowie den  $\angle(\text{O1-Ti2-Cl(4-7)})$ -Bindungswinkeln von  $85.9(1)\text{--}87.8(1)^\circ$  wider, die größer bzw. kleiner sind als der zu erwartende Wert von  $90^\circ$  für einen idealen Oktaeder. Der Tetrahydrofuran-Ligand ist in der Molekülstruktur nahezu planar, was sich in Torsionswinkeln  $\angle(\text{C24-C25-O1-C32})$  bzw.  $\angle(\text{C23-C22-O1-C25})$  von  $2.7(6)^\circ$  bzw.  $1.6(6)^\circ$  widerspiegelt. Auf Grund der verhältnismäßig großen Auslenkungsellipsoide der betreffenden Atome kann diese Beobachtung jedoch auf die Moleküldynamik zurückgeführt werden. Die Torsionswinkel  $\text{C(22/25)-O1-Ti2-Cl(4/5/6/7)}$  liegen im Bereich zwischen  $38.4(3)\text{--}52.8(3)^\circ$ , womit eine gestaffelte Stellung der beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffatome zu den jeweiligen Cl-Atomen vorliegt. Diese Konformation ist sowohl sterisch als auch stereoelektronisch begünstigt, da durch die gestaffelte Anordnung die sterische Repulsion zwischen den  $\text{C(22/25)-H}$ -Gruppen und den Chlorido-Liganden  $\text{Cl(4-7)}$  minimiert wird. Eine mögliche Orbitalüberlappung des freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom mit unbesetzten  $d_{xz}$ - bzw.  $d_{yz}$ -Orbitalen des Ti2-Atoms wird hingegen maximiert.

Die Bildung der Verbindung  $[(\text{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]^*$  wird darauf zurückgeführt, dass die Reaktionsbedingungen bei der Synthese nicht optimal abgestimmt waren. Bei der Zugabe des Liganden **L2-H** zur  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des Titan-Präkursors  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  war letzteres stets im Überschuss vorhanden. Aus diesem Grund war es offenbar möglich, dass eine LEWIS-Säure-Base-Reaktion zwischen dem intermediär gebildeten CpPN-TiCl<sub>4</sub>-Addukt und einem Äquivalent  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_x]$  ( $x = 1\text{--}2$ ) stattfinden konnte. Um diesen Reaktionsweg zu inhibieren, würde sich eine Absenkung der Reaktionstemperatur, eine inverse Zugabe der Reagenzien oder die Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels anbieten.

Der Versuch einer selektiven Deprotonierung des kationischen Teils des Komplexes  $[(\text{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]$  durch Umsetzung mit einem Überschuss KH in THF-Lösung (Reaktionstemperatur  $60^\circ\text{C}$ , 40 h) führte gemäß Reaktionskontrolle per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu einer Produktmischung ( $\delta_{\text{P}} = 27.9$  (30%) und  $46.9$  (70%) ppm; THF).

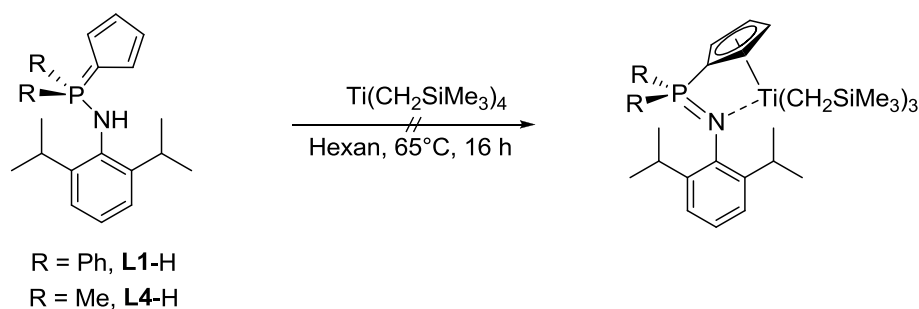
## 5 Metallierungsreaktionen

### 5.1 Umsetzungen mit $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$

Aufgrund der Tatsache, dass Titanalkyle deutlich weniger reaktiv als entsprechende Zirkonium- oder Hafniumalkyle sind, wurden zunächst nur Umsetzungen mit den beiden acideren Ligandensystemen **L1-H** und **L4-H** durchgeführt (Schema 8). In Hexan konnte bei den Umsetzungen dieser beiden Liganden mit  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  bei RT  $^{31}\text{P}$ -NMR-

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

spektroskopisch keine Umsetzung festgestellt werden. Nach 16-stündigem Rühren bei 65°C zeigte sich hingegen bei der Umsetzung mit dem Liganden **L1-H** ein quantitativer Umsatz, wobei gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle zwei neue Signale bei  $\delta_{\text{P}} = -15.3$  (55%) und  $-10.6$  (45%) ppm gefunden wurden. Aufreinigungsversuche verliefen, aufgrund der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der zu den beiden Resonanzen gehörenden Verbindungen (beide schwerlöslich in Pentan, aber gut löslich in Toluol), erfolglos. Die Verschiebungswerte liegen in dem zu erwartenden Bereich von *Trineosilyl*-CpPN-Titan-Halbsandwich-Komplexen mit  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit. Der Versuch einer Erhöhung der Selektivität der Alkaneliminierungsreaktion durch Veränderung des Lösungsmittels schlug fehl. Zwar wurde bei der Reaktionsführung in Toluol bereits nach 16-stündigem Rühren bei RT ein 50%iger Umsatz des Liganden **L1-H**, und somit eine schnellere Reaktion festgestellt, allerdings wurden erneut zwei Resonanzen bei  $\delta_{\text{P}} = -15.0$  (25%) und  $-10.2$  (25%) ppm detektiert. Interessanterweise konnte selbst durch Erhitzen der Reaktionsmischung auf 80°C keine weitere Umsetzung erzwungen werden. Es wird vermutet, dass dies auf die höhere thermische Instabilität des als Edukt eingesetzten Titanalkyls in toluolischer Lösung zurückzuführen ist (Halbwertszeit in Benzol bei 80°C: 110 h).<sup>[34]</sup>



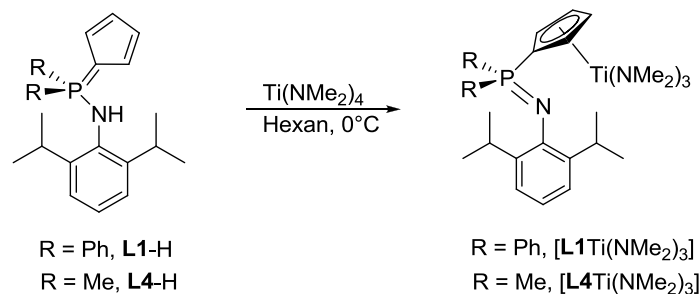
**Schema 8:** Versuchte Darstellung von Alkyl-CpPN-Titan-Komplexen *via* Alkaneliminierung.

Bei der Umsetzung des etwas weniger aciden Liganden **L4-H** wurde nach 16-stündigem Erhitzen in Hexan bei 65°C sogar nur ein 10%iger Umsatz festgestellt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung wurde zu diesem Zeitpunkt ein neues Signal bei  $\delta_{\text{P}} = -15.0$  ppm detektiert. Auf eine Fortführung der Reaktion wurde aufgrund des langsamen Reaktionsfortschritts verzichtet.

Umsetzungen mit homoleptischen *Neosilylen* scheinen für die Darstellung von CpPN-Komplexen des Titans aufgrund des ungünstigen Reaktivitäts-/Stabilitätsverhältnisses der als Edukt eingesetzten Titanalkyle keine gut geeignete Syntheseroute darzustellen.

## 5.2 Umsetzungen mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Titan*neosilylen* wurde bei den Reaktionen der Liganden **L1-H** und **L4-H** mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  bei 0°C in Hexan (Schema 9) eine sehr schnelle Reaktion beobachtet,<sup>[45]</sup> die sich darin auswies, dass in beiden Fällen bei Zugabe des Liganden spontan ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Nach 16-stündigen Rühren bei RT wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und anschließend charakterisiert. Als Reaktionsprodukte wurden bei beiden Reaktionen hochreine Triamido-CpPN-Titan-Komplexe erhalten.

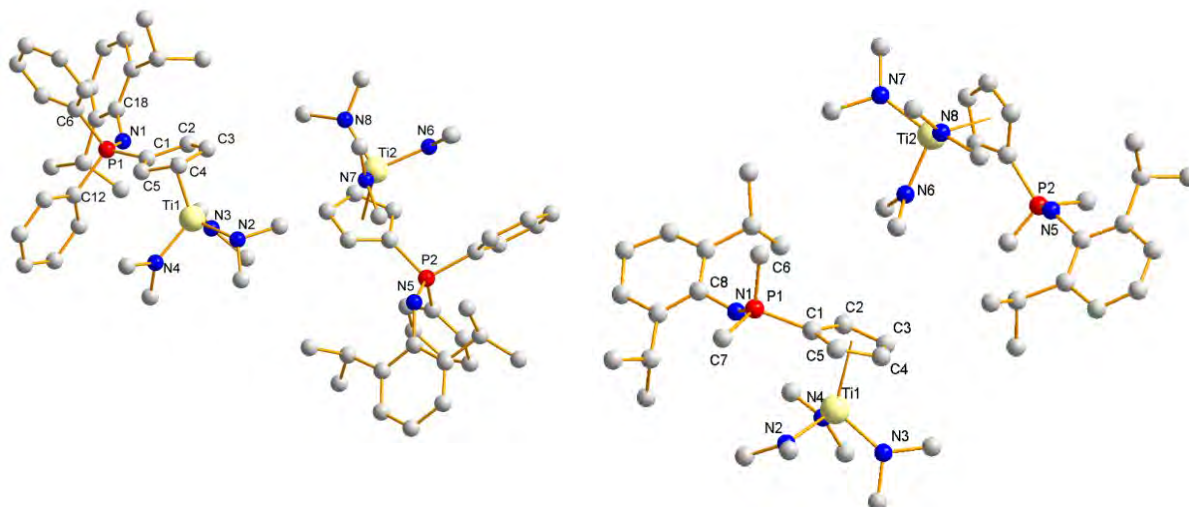


**Schema 9:** Darstellung von Amido-CpPN-Titan-Komplexen *via* Amineliminierung.

Interessante spektroskopische Daten sind die chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, die mit  $\delta_{\text{P}} = -12.3$  ppm [ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ] und  $-11.6$  ppm [ $\text{L4Ti(NMe}_2)_3$ ] in exakt dem gleichen Bereich liegen, wie die homologen Zirkonium-Komplexe, in denen der CpPN-Ligand mit einer Haptizität von 5 über die Cp-Einheit an das Metallzentrum koordiniert ist (vgl.  $\delta_{\text{P}} = -12.4$  für [ $\text{L1Zr(NMe}_2)_3$ ] und  $-11.3$  ppm für [ $\text{L4Zr(NMe}_2)_3$ ]; alle NMR-Aufnahmen von Amido-Spezies wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt). Die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{\text{H}} = 3.05$  [ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ] bzw.  $3.07$  ppm [ $\text{L4Ti(NMe}_2)_3$ ] und die zugehörigen Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{\text{C}} = 49.9$  [ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ] bzw.  $49.6$  ppm [ $\text{L4Ti(NMe}_2)_3$ ]. Für die Cp-Protonen und -Kohlenstoffatome (ohne *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) werden Signale bei  $\delta_{\text{H}} = 6.12$  und  $6.52$  ppm bzw.  $\delta_{\text{C}} = 112.2$  und  $117.2$  ppm ([ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ]) sowie  $\delta_{\text{H}} = 5.98$  und  $6.35$  ppm bzw.  $\delta_{\text{C}} = 112.1$  und  $114.5$  ppm ([ $\text{L4Ti(NMe}_2)_3$ ]) detektiert. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom konnte im Falle des Komplexes [ $\text{L4Ti(NMe}_2)_3$ ] nicht detektiert werden. Für den Komplex [ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ] wurde die entsprechende Resonanz bei  $\delta_{\text{C}} = 114.1$  ppm mit einer  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von  $142.1$  Hz detektiert. Sowohl der Verschiebungswerte als auch die Kopplungskonstante indiziert eindeutig einen  $\eta^5$ -Koordinationsmodus des CpPN-Liganden über die Cp-Einheit.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden für beide Verbindungen aus einer Hexanlösung bei  $+4^\circ\text{C}$  erhalten. In den Abbildungen 2 finden sich Kugelmodelle beider Molekülstrukturen. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben. [ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P } 2_1/\text{c}$  mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit und vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Verbindung [ $\text{L4Ti(NMe}_2)_3$ ] kristallisiert nicht isostrukturell [ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ], sondern in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pn } a 2_1$  mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit und Elementarzelle. Für die Verbindung [ $\text{L1Ti(NMe}_2)_3$ ] stimmen strukturelle Parameter der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit im Rahmen ihrer Standardabweichung überein, weswegen im Folgenden nur ein Molekül diskutiert werden soll. Für drei der sechs  $\text{NMe}_2$ -Gruppen wurde eine Positionsfehlordnung gefunden und bei der Verfeinerung berücksichtigt. Die Kristallstruktur von [ $\text{L4Ti(NMe}_2)_3$ ] wurde als racemischer Zwilling verfeinert. Aufgrund der großen anisotropen Auslenkungsfaktoren der einzelnen Atome konnte die Struktur nur isotrop verfeinert werden. Auf Grund der hohen Standardabweichungen der ermittelten Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind die betreffenden Werte nur begrenzt für eine Strukturdiskussion geeignet. In Folge der guten Übereinstimmung struktureller Parameter mit denen der strukturell verwandten

Verbindung  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]^*$  ist jedoch davon auszugehen, dass eine semiquantitative Diskussion möglich ist. Da sich die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit kaum voneinander unterscheiden, wurde auch in diesem Fall nur eine Formeleinheit diskutiert.



**Abbildung 2: links:** Molekülstrukturen in der asymmetrischen Einheit von  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  (für fehlgeordnete  $\text{NMe}_2$ -Gruppen wurden nur die betreffenden Atome mit höherer Besetzung abgebildet) **rechts:** Molekülstrukturen in der asymmetrischen Einheit von  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ .

In beiden Komplexen weist das Titanatom eine Koordinationszahl von 4 auf und ist von seinen Liganden in einem verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder umgeben („*three legged piano-stool*“-Geometrie). Das Stickstoffatom der Phosphazenen-Einheit ist, im Einklang mit dem in Lösung über NMR-Analyse ermittelten Koordinationsmodus des CpPN-Liganden, nicht an das Titanatom koordiniert.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Verbindungen  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ .

	$[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$		$[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$
P1-N1	1.549(3)	P1-N1	1.54(2)
P1-C1	1.795(3)	P1-C1	1.79(2)
P1-C <sub>Ph</sub> <sup>1</sup>	1.83(1)	P1-C <sub>Me</sub> <sup>1</sup>	1.78(4)
Ti1-N2	1.918(3)	Ti1-N2	1.92(3)
Ti1-N3	1.905(3)	Ti1-N3	1.91(3)
Ti1-N4	1.897(4)	Ti1-N4	1.90(3)
C1-C2	1.420(6)	C1-C2	1.46(3)
C2-C3	1.382(5)	C2-C3	1.44(3)
C3-C4	1.390(8)	C3-C4	1.38(3)
C4-C5	1.404(6)	C4-C5	1.39(3)
C1-C5	1.408(5)	C1-C5	1.42(3)
Ti1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.142	Ti1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.17
Ti1-C1	2.477(3)	Ti1-C1	2.50(3)
Ti1-C2	2.473(5)	Ti1-C2	2.53(3)
Ti1-C3	2.440(4)	Ti1-C3	2.42(3)
Ti1-C4	2.423(4)	Ti1-C4	2.48(3)
Ti1-C5	2.443(4)	Ti1-C5	2.49(3)

<sup>1</sup> = Mittelwerte der beiden P-C<sub>Me/Ph</sub>-Bindungsabstände.

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungswinkel und Torsionswinkel (°) der Verbindungen [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].

	[L1Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]		[L4Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]
C1-P1-N1	113.0(2)	C1-P1-N1	107.5(2)
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N2	116.0	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N2	120.6
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N3	118.1	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N3	113.8
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N4	118.4	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N4	117.6
C6-P1-N1	104.8(2)	C6-P1-N1	104.0(2)
C12-P1-N1	107.4(1)	C12-P1-N1	108.8(2)
N2-Ti1-N3	100.4(2)	N2-Ti1-N3	99.0(2)
N2-Ti1-N4	97.4(2)	N2-Ti1-N4	99.8(2)
N3-Ti1-N4	103.4(1)	N3-Ti1-N4	102.6(2)
C18-N1-P1-C1	126.9(3)	C18-N1-P1-C1	163.1(3)
ΣN <sup>2</sup>	360(1)	ΣN <sup>2</sup>	360(1)

<sup>2</sup> = Mittelwert der Winkelsummen um die Stickstoffatome N2, N3 und N4.

Die Verzerrung des Tetraeders zeigt sich in, gegenüber dem idealen Tetraederwinkel, verkleinerten Werten für die  $\angle(N_x-Ti-N_y)$ -Bindungswinkel mit 97.3(2)-103.2(2)° in [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>\*</sup> und 99.0-102.6 in [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] sowie aufgeweiteten  $\angle(Cp_{(zentroid)}-Ti-N)$ -Bindungswinkeln von 116.0-118.4° in [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und 113.8-120.6° in [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].

Die Titanatome sind in beiden Komplexen  $\eta^5$  von der Cp-Einheit koordiniert. Dies kann daran festgemacht werden, dass alle Ti-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände mit 2.423(4)-2.477(3) Å ([L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) bzw. 2.42-2.53 Å ([L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) nicht signifikant voneinander abweichen. Gleiches gilt für die Varianz der Bindungsabstände der C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungen (1.382(5)-1.420(6) Å in [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und 1.38-1.46 Å in [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]). Die Abstände der Titanatome zu den Zentren der jeweiligen Cp-Ringe, betragen d(Ti1-Cp<sub>(zentroid)</sub>) = 2.142 Å in [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] bzw. 2.17 Å in [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und sind vergleichbar mit dem in der Literatur beschriebenen Ti-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Abstand von 2.132 Å in der strukturell verwandten Verbindung [Cp\*Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].<sup>[46]</sup>

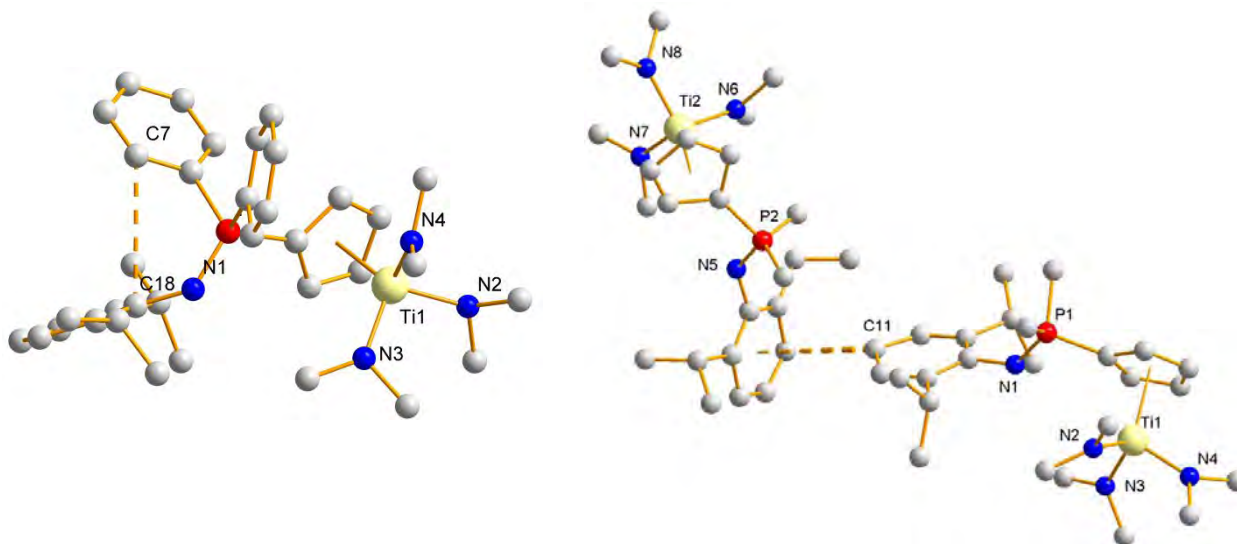
Die drei Dimethylamido-Gruppen zeigen jeweils mit Ti-N-Abständen von 1.897(4)-1.918(3) Å ([L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) bzw. 1.90-1.92 Å ([L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) und Winkelsummen ΣN von 360(1)° ([L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) bzw. 360(1)° ([L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) typische Charakteristika amidischer Ti-N-Bindungen mit signifikanten  $p\pi \rightarrow d\pi$ -Bindungsanteil (vgl. d(Ti-N) = 1.912(9)-1.913(1) Å in [Cp\*Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]).<sup>[46]</sup> Dies wird auch durch die geringen Abstände des jeweiligen Titanatoms von den jeweiligen Ebenen, die von den drei Dimethylamido-Gruppen aufgespannt werden ((C<sub>Me</sub>-N-C<sub>Me</sub>)-Ebenen), bestätigt: 0.03(1)-0.08(1) Å in [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und 0.07-0.36 Å in [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].

Die P-N-Bindungslängen liegen mit 1.549(3) Å in [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und 1.54 Å in [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] exakt im Bereich des zu erwartenden Wertes für eine P-N-Doppelbindung.<sup>[43]</sup> In Konsistenz mit diesem Befund werden für die P-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände Werte gefunden, die mit 1.795(3) Å und 1.79 Å im üblichen Bereich für P-C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Einfachbindungen liegen.<sup>[42]</sup>

Anzumerken ist noch, dass die vier  $\pi$ -Systeme des Phosphazenenliganden in [L1Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] so gegeneinander verdreht sind, dass eine Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen nur sehr

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip.

eingeschränkt möglich ist. Der einzige strukturelle Parameter, in dem sich die beiden Komplexe  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]^*$  und  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  wesentlich unterscheiden, ist der Torsionswinkel  $\angle(\text{C1-P1-N1-C18})$ , welcher in  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$   $126.9(3)^\circ$  und in  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$   $163.1^\circ$  beträgt. Diese Unterschiede lassen sich durch Packungseffekte erklären (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** links: intramolekulare „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkung in  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ ,  $d(\text{C7}\cdots\text{C18}) = 3.424 \text{ \AA}$ ; rechts: intermolekulare „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkung in der Kristallpackung von  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ ,  $d(\text{C11}\cdots\text{Dip}_{(\text{zentrum})}) = 3.807(1) \text{ \AA}$ .

Während in  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  die Molekülstruktur über eine intramolekulare „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkung zwischen  $\text{CH}(7)\cdots\text{C18}(\text{Dip})$  mit einem Bindungsabstand von  $3.424 \text{ \AA}$  stabilisiert wird (vgl. Summe der VAN-DER-WAALS-Radien =  $3.4 \text{ \AA}$ ),<sup>[47]</sup> findet sich in  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  eine Kettenstruktur bei der sehr schwache intermolekulare „edge to face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkungen mit Bindungsabständen von  $\text{C11}\cdots\text{Dip}_{(\text{zentrum})} = 3.807(1) \text{ \AA}$  gefunden werden.

Bei einem Vergleich der Molekülstrukturen von  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  mit ihren Zirkonium-Homologa werden ebenfalls recht ähnliche strukturelle Parameter gefunden.<sup>[48]</sup> So unterscheiden sich die Bindungslängen, mit Ausnahme der Abstände zum Metallzentrum, nur um  $0.01\text{-}0.02 \text{ \AA}$ . Für die Metall-Ligand-Abstände werden Differenzen gefunden, die im Bereich zwischen  $0.1\text{-}0.2 \text{ \AA}$  liegen.

Nach den gelungenen Umsetzungen der Liganden  $\mathbf{L1-H}$  und  $\mathbf{L4-H}$  mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  sollte diese Syntheseroute nun auch für die Reaktion mit dem weniger aciden Liganden  $\mathbf{L2-H}$  durchgeführt werden. Allerdings zeigte der Ligand  $\mathbf{L2-H}$  gegenüber  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in Toluol bei  $50^\circ\text{C}$  auch nach 4-stündigen Erhitzen keine Reaktivität. Der experimentelle Befund steht tendenziell im Einklang mit in der Literatur getroffenen Aussagen, dass permethylierte Cp-Einheiten i. d. R. nicht durch Umsetzung mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  metalliert werden können.<sup>[49]</sup>

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ;  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

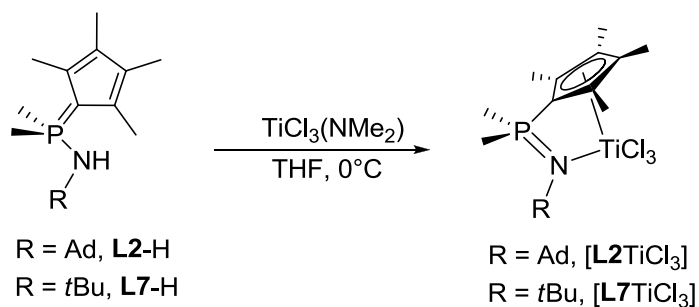
### 5.3 Umsetzungen mit $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$

Während das Synthesepotential des Titan-Präkursors  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  bereits für die einstufige Synthese von CGCs des Typs  $[\text{LTiCl}_2]$  *via* Amineliminierung genutzt wird,<sup>[50]</sup> ist über den Einsatz des strukturell verwandten Reagenzes  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  in Metallierungsreaktionen bisher nicht berichtet worden.<sup>[51]</sup> Dies ist insofern verwunderlich, da dieses Reagenz für die Darstellung von Titan-Komplexen mit monoanionischen Chelatliganden einige Vorteile gegenüber den konventionell eingesetzten homoleptischen Titanamiden bieten sollte:

- Die höhere LEWIS-Acidität des Titanzentrums begünstigt Reaktionen, die mechanistisch über eine Addukt-Zwischenstufe verlaufen (siehe Abschnitt CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 4.2.3).
- Der verminderte sterische Anspruch der Koordinationssphäre um das Titanzentrum senkt die Aktivierungsbarriere für thermodynamisch begünstigte Protonenübertragungen (höhere kinetische Basizität).
- Direkter (einstufiger) Zugang zu Chlorido-Spezies als Alternative zu den oft unselektiv verlaufenden Salzmetathesereaktionen oder der zweistufigen Amineliminierungs-Desaminierungs-Route.

Gerade die beiden zuerstgenannten Aspekte machen diesen Titan-Präkursor sehr interessant für Metallierungsreaktionen mit den Liganden **L2-H** und **L7-H**, die als permethylierte Cp-Liganden unter moderaten Reaktionsbedingungen keine Reaktivität gegenüber  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  aufweisen.

Für die Umsetzungen mit den Liganden **L2-H** und **L7-H** wurde THF als Lösungsmittel verwendet, um auf diese Weise eine homogene Reaktionsführung zu gewährleisten. Bei Zugabe der Liganden zu einer Lösung des Titan-Präkursors in THF bei  $0^\circ\text{C}$  kam es spontan zur Bildung eines Niederschlags, der beim Aufwärmen auf RT und anschließendem 16-stündigem Rühren seine Farbe von dunkelbraun nach leuchtend orange veränderte. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend charakterisiert. Aus den durchgeführten Analysen geht klar hervor, dass diese Syntheseroute mit Ausbeuten über 50% ohne umständliche Aufreinigungsmethodik, sehr selektiv und in hoher Reinheit zu den entsprechenden Trichlorido-CpPN-Komplexen führt (Schema 10).



**Schema 10:** Einstufige Synthese von Trichlorido-CpPN-Titan-Komplexen *via* Amineliminierung.



Die Komplexe  $[\mathbf{L2TiCl_3}]^*$  und  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Resonanzen im zu erwartenden Verschiebungsbereich für CGCs mit chelatartiger Koordination des CpPN-Liganden bei  $\delta_{\text{P}} = 15.7$   $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  und 20.4 ppm  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$ . Die Koordination des CpPN-Liganden an das LEWIS-acide Titanzentrum resultiert in stark tieffeldverschobenen Resonanzen für die phosphorgebundenen Methyl-Protonen und die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome:  $\delta_{\text{H}} = 2.43$  in  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  ( $\text{CDCl}_3$ ) bzw. 2.27 ppm in  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und  $\delta_{\text{C}} = 140.1, 141.4$  in  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  bzw. 140.0, 141.5 ppm in  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$ . Die Resonanzen für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome sind deutlich weiter tieffeldverschoben als die entsprechenden Signale für die Zirkonium-Derivate mit den jeweils gleichen Liganden:  $\delta_{\text{C}} = 132.2, 134.1$  in  $[\mathbf{L2ZrCl_3}]$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) bzw. 129.2, 130.3, 131.3, 132.0 ppm in  $[\mathbf{L7ZrCl_3}]$  ( $d^6$ -DMSO). Dies wird auf den höheren kovalenten Charakter der Bindungswechselwirkung der Ligandhaftatome zu den Titanatomen zurückgeführt. Die durchgeführten Elementaranalysen bestätigen den hohen Reinheitsgrad der dargestellten Chlorido-Spezies (Abweichung des gefundenen Kohlenstoffgehalts vom berechneten Wert: 0.2-0.8%).

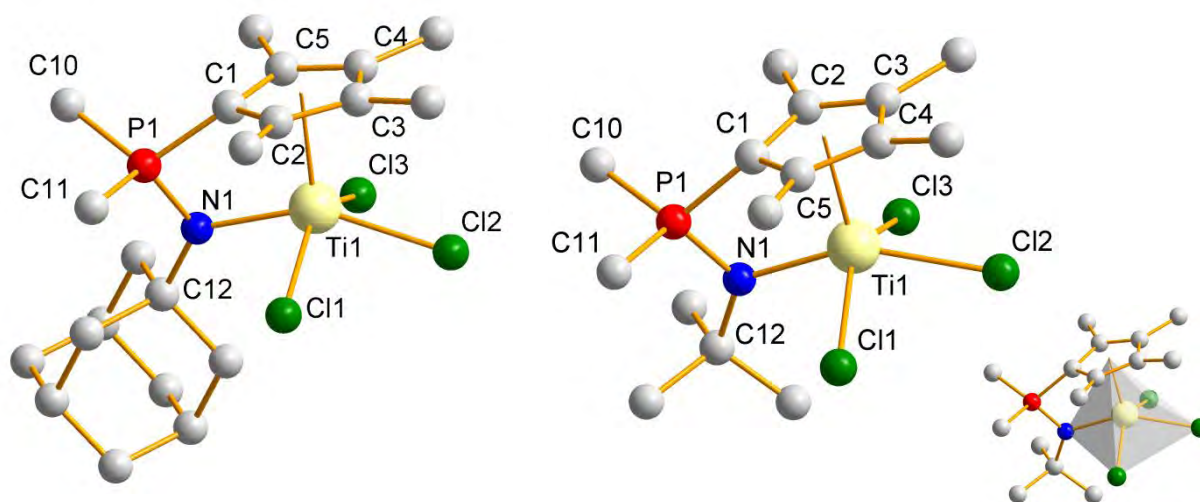
**Tabelle 4:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-(121.5 MHz),  $^1\text{H}$ -NMR-(300.1 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-(75.5 MHz)-Verschiebungen (in ppm) der Komplexe  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  in  $\text{CDCl}_3$  und  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	$[\mathbf{L2TiCl_3}]$		$[\mathbf{L7TiCl_3}]$	
$^{31}\text{P}$ -NMR	15.7		20.4	
$^1\text{H}$ -NMR				
$\text{PMe}_2$	2.43		2.27	
$^{13}\text{C}$ -NMR				
$\text{PMe}_2$	21.0		14.5	
$\text{C}_{\text{Cp}}$	140.1/141.4		140.0/141.5	
CHN	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
C / %	52.04	51.94	44.31	43.97
N / %	2.89	3.03	3.44	3.60
H / %	6.86	6.92	6.69	7.21

Von beiden Verbindungen konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Dies gelang für die Verbindung  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  durch Gasphasendiffusion von Hexan in eine bei RT gesättigte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung und für  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  durch Abkühlen einer bei RT gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$ . In Abbildung 4 sind die Molekülstrukturen der beiden CGCs dargestellt. Relevante Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 5 aufgelistet.  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle und  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n mit ebenfalls vier Molekülen pro Elementarzelle sowie zusätzlich einem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro asymmetrischer Einheit. Das Koordinationspolyeder um das Titanzentrum lässt sich in beiden Verbindungen, gemäß dem „Winkel-Struktur-Parameter“ nach ADDISON (Berechnung siehe Tabelle 5),<sup>[52]</sup> am besten als verzerrt quadratisch pyramidal beschreiben, wobei die Cp-Einheit jeweils die apikale Position besetzt. Die Winkel am Titanatom zwischen den jeweils apikal positionierten Cp-Einheiten und den basal gebundenen Chlorido-Substituenten liegen mit  $108.2(1)$ - $111.6(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  bzw.  $107.3(1)$ - $113.4(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  höher als es dem

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}^t\text{Bu}$ .

idealisierten Winkel von  $105^\circ$  in einer quadratisch-pyramidalen Anordnung entspricht.<sup>[53]</sup> Für die Winkel zwischen den basal gebundenen Substituenten werden Werte gefunden, die mit  $82.9(1)$ - $88.2(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L2TiCl}_3]$  und  $82.5(1)$ - $88.3(1)^\circ$  in  $[\mathbf{L7TiCl}_3]$  relativ gleichmäßig um den Wert des idealisierten Winkels ( $85^\circ$ )<sup>[53]</sup> zwischen basal gebundenen Substituenten in einer quadratischen Pyramide divergieren.



**Abbildung 4:** Molekülstrukturen von  $[\mathbf{L2TiCl}_3]$  (links) und  $[\mathbf{L7TiCl}_3]$  (rechts).

Der CpPN-Chelatligand ist erwartungsgemäß in beiden Verbindungen mit einer Haptizität von fünf über die Cp-Einheit und von eins über den Phosphazenen-Donor ( $\eta^5:\eta^1$ ) an das Titanzentrum gebunden. Die Ti-C<sub>Cp</sub>-Abstände liegen mit  $2.285(4)$ - $2.503(4)$  Å in  $[\mathbf{L2TiCl}_3]$  bzw.  $2.284(2)$ - $2.474(2)$  Å in  $[\mathbf{L7TiCl}_3]$  in einem relativ engen Wertebereich für CGCs, wobei infolge der chelatisierenden Koordination das Titanzentrum etwas in Richtung des Phosphazenen-Donors verschoben ist.

**Tabelle 5:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in  $^\circ$ .

	$[\mathbf{L2TiCl}_3]$	$[\mathbf{L7TiCl}_3]$		$[\mathbf{L2TiCl}_3]$	$[\mathbf{L7TiCl}_3]$
P1-N1	1.623(3)	1.621(2)	C1-P1-N1	95.2(2)	94.4(1)
P1-C1	1.776(4)	1.782(2)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N1	100.8	101.0
P1-C10	1.790(4)	1.788(3)	N1-Ti1-Cl1	84.2(1)	86.0(1)
P1-C11	1.789(4)	1.792(3)	N1-Ti1-Cl2	150.9(1)	151.7(1)
Ti1-N1	2.084(3)	2.068(2)	N1-Ti1-Cl3	88.2(1)	88.3(1)
Ti1-Cl1	2.385(1)	2.375(1)	Cl1-Ti1-Cl3	137.5(1)	136.7(1)
Ti1-Cl2	2.370(1)	2.415(1)	P1-C1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	155.5	154.4
Ti1-Cl3	2.353(2)	2.354(1)			
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>3</sup>	1.42(1)	1.42(1)	Ti1-N1-P1-C1	16.8(2)	12.4(1)
$\Delta_{\text{Cp(max)}}$ <sup>4</sup>	0.04(1)	0.05(1)	C12-N1-P1-C1	174.7(3)	175.3(2)
Ti1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.083	2.066	$\tau = (\alpha - \beta)/60$ <sup>6</sup>	0.22	0.25
Ti1-C <sub>Cp</sub> <sup>5</sup>	2.285(4)- 2.503(4)	2.284(2)- 2.474(2)	$\sum N$ <sup>7</sup>	360(1)	360(1)

<sup>3</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>4</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>5</sup> = Bereich der C<sub>Cp</sub>-Ti-Abstände; <sup>6</sup> =  $\alpha$  und  $\beta$  sind die beiden größten Winkel um das Zentralmetall,  $\tau$  = Addison-Parameter; <sup>7</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom.

Die  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit wird auch durch die geringe  $C_{Cp}-C_{Cp}$ -Bindungslängenalternanz bestätigt, die bei einer mittleren  $C_{Cp}-C_{Cp}$ -Bindungslänge von 1.42(1) Å im Bereich zwischen 0.04(1)-0.05(1) Å liegt. Der Abstand vom Zentroid des Cp-Systems zum Titanatom ist in beiden Komplexen mit  $d(Ti-Cp_{(zentroid)}) = 2.083$  Å in  $[L2TiCl_3]^*$  und 2.066 Å in  $[L7TiCl_3]$  nur etwas länger als in der CpSiN-Referenzverbindung  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)TiCl_2]$  mit  $d(Ti-Cp_{(zentroid)}) = 2.030$  Å.<sup>[54]</sup> Ein signifikant größerer Abstand wird hingegen für den Bindungsabstand zum koordinierenden Stickstoffatom gefunden:  $d(Ti1-N1) = 2.084(3)$  Å in  $[L2TiCl_3]$  bzw. 2.068(2) Å in  $[L7TiCl_3]$  (vgl.  $d(Ti-N) = 1.907(4)$  Å in  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)TiCl_2]$ ).<sup>[54]</sup> Während der Titan-Stickstoff-Abstand im CpSiN-Titan-Komplex im Bereich einer amidischen Bindung einzustufen ist, lässt sich die betreffende Bindungssituation in den CpPN-Titan-Komplexen  $[L2TiCl_3]$  und  $[L7TiCl_3]$  als koordinative N-Ti-Bindung mit zusätzlichem schwachen  $\pi$ -Bindungsanteil deklarieren (vgl.  $d(Ti-N_{Imido}) \sim 1.70$  Å,  $d(Ti-N_{Amido}) \sim 1.90$  Å,  $d(Ti-N_{Amino}) \sim 2.20$  Å).<sup>[55]</sup> An den Stickstoffatomen der Phosphazen-Einheiten werden, übereinstimmend mit planarer Konfiguration  $sp^2$ -hybridisierter Stickstoffatome, Winkelsummen von 360(1)° gefunden. Durch die im Vergleich zu analog aufgebauten CpSiN-Komplexen längeren Abstände vom Titanatom zu den Haftatomen des Chelatliganden lässt sich auch der etwas kleinere Bisswinkel von  $\angle(N1-Ti1-Cp_{(zentroid)}) = 100.8^\circ$  in  $[L2TiCl_3]$  bzw. 101.0° in  $[L7TiCl_3]$  und die geringere Verkippung der Cp-Einheit mit  $\angle(P1-C1-Cp_{(zentroid)}) = 155.5^\circ$  in  $[L2TiCl_3]$  und 154.4° in  $[L7TiCl_3]$  gegenüber  $\angle(N-Ti-Cp_{(zentroid)}) = 107.6^\circ$ <sup>[56]</sup> und  $\angle(Si-C_{Cp(ips0)}-Cp_{(zentroid)}) = 150.3^\circ$ <sup>[54]</sup> in  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)TiCl_2]$  erklären.

Die Titan-Chlor-Abstände liegen im zu erwartenden Bereich<sup>[57]</sup> zwischen 2.353(2)-2.385(1) Å in  $[L2TiCl_3]$  bzw. 2.354(2)-2.415(1) Å in  $[L7TiCl_3]$ . Die gemittelten Ti-Cl-Abstände sind mit 2.37(1) Å in  $[L2TiCl_3]$  und 2.38(1) Å in  $[L7TiCl_3]$  um über 0.1 Å länger, als sie in dem CpSiN-Analogon  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)TiCl_2]$  mit  $d(Ti-Cl) = 2.264(2)$  Å<sup>[54]</sup> beschrieben werden. Dies ist zum Einen auf die höhere Koordinationszahl der Metallzentren (KZ = 7 statt KZ = 6; Cp-Einheit belegt drei Koordinationsstellen) und zum Anderen auf die höhere Elektronendichte am Titanatom in den CpPN-Komplexen zurückzuführen.<sup>[58]</sup>

Die P-N-Bindungslängen sind mit 1.621(2)-1.623(3) Å deutlich kürzer als übliche P-N-Einfachbindungen<sup>[59]</sup> und liegen im oberen Bereich für Bindungsabstände die in Phosphazenen mit formaler P=N-Doppelbindung gefunden werden.<sup>[60]</sup> Während die P-N-Bindungslängen im Vergleich zu den zugehörigen CpPN-Ligandensystemen (1.64-1.66 Å; siehe Abschnitt Ligandensynthese) etwas verkürzt sind, werden für die P- $C_{Cp}$ -Bindungsabstände mit 1.776(4)-1.782(2) Å größere Werte gefunden (vgl.  $d(P-C_{Cp})$  in CpPN-Liganden  $\sim 1.70$ -1.73 Å).<sup>[61]</sup> Die P- $C_{Cp}$ -Bindungslängen liegen ähnlich wie die P- $C_{Me}$ -Abstände mit 1.788(3)-1.792(3) Å im üblichen Bereich für P- $C_{sp^2}$ -Einfachbindungen.<sup>[42]</sup>

Die strukturellen Unterschiede zwischen  $[L2TiCl_3]$  und  $[L7TiCl_3]$  sind gering und betreffen vor allem den Ti1-Cl2-Abstand (Abweichung von 0.05 Å) sowie den Verdrillungswinkel  $\angle(C12-N1-P1-C1)$  (Abweichung von 4.4(1)°). Beide Abweichungen lassen sich auf Packungseffekte zurückführen, wobei in diesem Fall (im Gegensatz zu den betreffenden

\*  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

Zirkoniumverbindungen) das in der Kristallpackung von  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  vorhandene  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül die Molekülumgebung zusätzlich verändert. In beiden Kristallpackungen findet sich ein dreidimensionales Netzwerk, welches durch  $\text{P-CH}\cdots\text{Cl-Zr}$ -Wechselwirkungen dominiert wird. In  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  sind daran im Wesentlichen die beiden äußeren Chloratome ( $\text{Cl1/Cl3}$ ) beteiligt, während das mittlere Chloratom ( $\text{Cl2}$ ) nur eine sehr schwache Wechselwirkung mit einer  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Gruppe des Nachbarmoleküls eingeht. Hingegen sind in der Kristallstruktur von  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  die Moleküle so gepackt, dass jedes Chloratom an  $\text{P-CH}\cdots\text{Cl-Zr}$ -Wechselwirkungen partizipiert. Zusätzlich finden Wechselwirkungen zwischen einem äußeren ( $\text{Cl1}$ ) und dem mittleren Chloratom ( $\text{Cl2}$ ) mit jeweils der gleichen Methylengruppe eines  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküls statt.

Im Vergleich zu den entsprechend aufgebauten Zirkonium-Komplexen zeigen sich erneut strukturelle Divergenzen in Folge der unterschiedlichen Bindungsabstände zu den Donorfunktionen des CpPN-Liganden ( $\Delta(\text{M-C}_{\text{Cp}(\text{zentroid})}) = 0.11\text{-}0.13 \text{ \AA}$  und  $\Delta(\text{M-N}) = 0.12\text{-}0.15 \text{ \AA}$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ,  $\Delta$  = Betrag der Bindungslängendifferenz). Daraus resultiert für die Titan-Komplexe tendenziell ein kleinerer  $\angle(\text{N1-P1-C1})$ -Winkel ( $\Delta = 0\text{-}0.3^\circ$ ), ein kleinerer Kippwinkel  $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentroid})})$  ( $\Delta = 0\text{-}1.7^\circ$ ) und eine deutliche Aufweitung der Bisswinkel ( $\angle(\text{N1-Zr1-Cp}_{(\text{zentroid})})$ ) ( $\Delta = 5.0\text{-}5.3^\circ$ ).

Die direkte Syntheseroute zur Darstellung von Trichlorido-CpPN-Titan-Komplexen ließ sich auf die Umsetzungen mit den Liganden  $\mathbf{L1-H}$ ,\*  $\mathbf{L4-H}$ ,  $\mathbf{L3-H}$  und  $\mathbf{L3'-H}$  nicht ohne Weiteres übertragen. Bei den Reaktionen der Liganden  $\mathbf{L1-H}$  und  $\mathbf{L4-H}$  mit  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  in THF wurden bei der Reaktionskontrolle Hauptreaktionsprodukte erhalten, die mit  $\delta_{\text{P}} = 26.5 \text{ ppm}$  (Integralanteil 80%, Umsetzung von  $\mathbf{L1-H}$ ) und  $\delta_{\text{P}} = 25.6 \text{ ppm}$  (Integralanteil 89%, Umsetzung von  $\mathbf{L4-H}$ ) im zu erwartenden Bereich der entsprechenden Chlorido-Spezies liegen. Allerdings mangelte es an einer approbaten Aufreinigungsmethodik, da beide Komplexe THF-löslich sind.

Die Umsetzungen mit den sterisch anspruchsvolleren Liganden  $\mathbf{L3-H}$  und  $\mathbf{L3'-H}$  waren beide bei RT nicht vollständig abgelaufen. So wurde bei der Umsetzung von  $\mathbf{L3-H}$  nach 16-stündigem Rühren bei RT gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ein 50%iger Umsatz des Liganden beobachtet, der zu einer neuen Spezies bei  $\delta_{\text{P}} = 23.1 \text{ ppm}$  führte. Der nicht umgesetzte Ligand ließ sich durch Waschen mit Chloroform entfernen. Das zurückgebliebene Reaktionsprodukt zeigte nur eine Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{P}} = 24.7 \text{ ppm}$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta_{\text{H}} = 2.91 \text{ (s, 2H, CH}_2(\text{Cp}))$  und  $10.63 \text{ (d, } ^2J_{\text{HP}} = 10.2 \text{ Hz, 1H, NH) ppm}$  konnte jedoch, anstelle einer neutralen Trichlorido-Spezies, eindeutig der protonierte Ligand  $\mathbf{L3-H}_2^+$  detektiert werden. Es wurden keine weiteren Untersuchungen vorgenommen, um zu überprüfen ob die Protonierung bereits während der Reaktion *via* THF-Spaltung oder bei der Aufarbeitung durch Reaktion mit Chloroform stattgefunden hat. Bei der Umsetzung mit  $\mathbf{L3'-H}$  fiel bei der Reaktion ein gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert und NMR-spektroskopisch untersucht wurde (im Filtrat

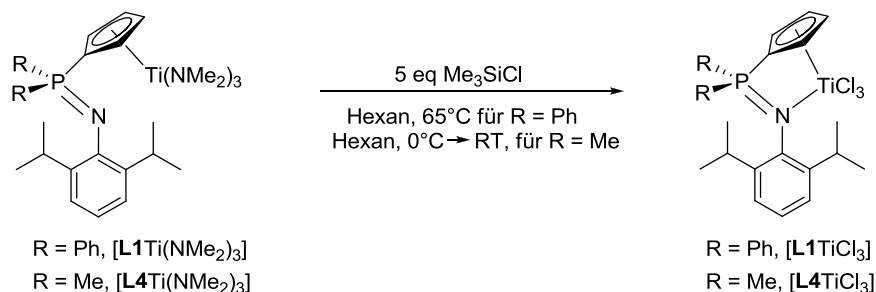
\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L3'} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NzBu}$ .

wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch noch signifikante Mengen des Liganden **L3'**-H gefunden). Gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lag in dem Feststoff mit einem 80%igen Integralanteil eine Spezies vor, die mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = 5.8$  ppm im zu erwartenden Bereich für einen CpPN-Komplex mit Chelat-Koordination liegt. Aufgrund der geringen Ansatzgröße und des unvollständigen Reaktionsverlaufs waren keine ausreichenden Mengen der Substanz vorhanden, um in die Etablierung einer Aufreinigungsmethodik zu investieren.

## 6 Derivatisierungsreaktionen

### 6.1 Umsetzung der Amido-Spezies mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$

Weder Salzmetathesen noch Amineliminierungsreaktionen unter Verwendung von  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  als Titanpräkursor eignen sich zur selektiven Darstellung von Chlorido-Komplexen mit den CpPN-Liganden **L1**-H und **L4**-H. Bei der Darstellung von Trichlorido-CpPN-Zirkonium-Komplexen hat sich die Desaminierung der Triamido-CpPN-Spezies durch Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  als Synthesemethode zur Darstellung von Trichlorido-CpPN-Komplexen etabliert. Da die Triamido-Titan-Komplexe mit den Liganden **L1** und **L4** synthetisch gut zugänglich sind, war es naheliegend diese Methode auch für die Darstellung von Trichlorido-Titan-Komplexen mit diesen Liganden zu nutzen. Bei ersten Syntheserversuchen wurden die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet, die zur Darstellung der entsprechenden CpPN-Zirkonium-Komplexe eingesetzt wurden (Toluol,  $50^\circ\text{C}$ ). Dabei zeigte sich, dass für die Reaktionen der entsprechenden Amido-Titan-Komplexe Toluol als Reaktionsmedium nicht gut geeignet ist. Während bei der Reaktion des Amido-Komplexes  $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  nach 48 h Reaktionszeit nur ein 54%iger Umsatz detektiert werden konnte, wurde bei der Umsetzung mit  $[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  sogar ein unselektiver Reaktionsverlauf festgestellt (Toluol, 16 h,  $55^\circ\text{C}$ :  $\delta_{\text{P}} = 25.8$  (36%), 26.6 (18%), 30.4 (46%) ppm). Hexan erwies sich bei den Umsetzungen der CpPN-Titan-Komplexe als das deutlich geeignetere Lösungsmittel. So wurde der Komplex  $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  in Hexan bei der Umsetzung mit 5 eq  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei  $65^\circ\text{C}$  (16 h) vollständig und selektiv in das Trichlorido-Derivat überführt (Schema 11).



**Schema 11:** Überführung der Amido-Spezies  $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  in die entsprechenden Chlorido-Derivate.

Bei der Umsetzung von  $[\mathbf{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  konnte bereits nach 16-stündigem Rühren in Hexan bei RT ein vollständiger und selektiver Umsatz zum Trichlorido-Derivat festgestellt werden. Da die Chlorido-Komplexe in Hexan schwerlöslich sind, fiel das gewünschte Produkt bei beiden Reaktionen als Niederschlag aus und konnte nach Filtration in guter Reinheit erhalten werden. Die analytischen Daten beider Chlorido-Komplexe sind in Tabelle 6 aufgelistet

**Tabelle 6:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-(121.5 MHz,  $d^6$ -DMSO),  $^1\text{H}$ -NMR-(300.1 MHz,  $d^5$ -Pyridin) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-(75.5 MHz,  $d^5$ -Pyridin)-Verschiebungen (in ppm) der Komplexe  $[\mathbf{L1TiCl}_3]^*$  und  $[\mathbf{L4TiCl}_3]$  sowie Ergebnisse der massenspektrometrischen und elementaranalytischen Untersuchungen.

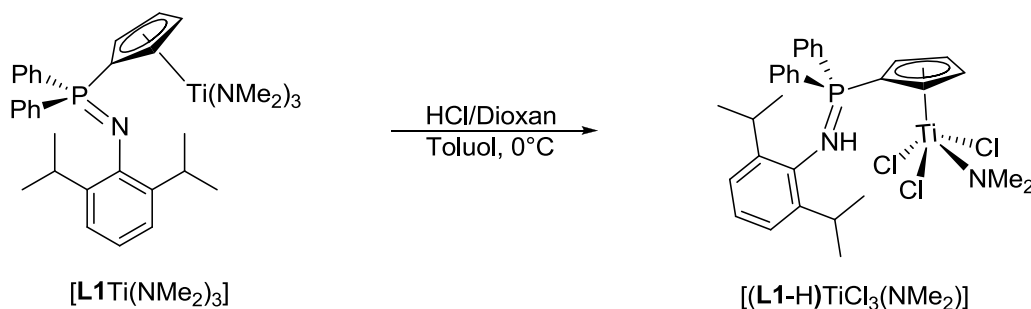
	[L1TiCl <sub>3</sub> ]		[L4TiCl <sub>3</sub> ]	
<sup>31</sup> P-NMR	25.3		24.2	
<sup>1</sup> H-NMR				
PMe <sub>2</sub>	/		1.81	
H <sub>Cp</sub>	6.75/6.90		6.81/6.90	
<sup>13</sup> C-NMR				
PMe <sub>2</sub>	/		14.3	
C <sub>Cp</sub>	115.1/117.9		113.5/123.9	
EI-MS	/		M <sup>+</sup>	
CHN	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
C / %	60.16	58.69	50.20	50.96
N / %	2.42	3.17	3.08	3.75
H / %	5.40	6.34	5.99	6.45

Die Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 24.2  $[\mathbf{L4TiCl}_3]$  und 25.3 ppm  $[\mathbf{L1TiCl}_3]$  unterscheiden sich damit nur marginal von der Verschiebung der entsprechenden Zirkonium-Komplexe (24.7-25.7 ppm; ebenfalls in  $d^6$ -DMSO). Deutlich weiter tieffeldverschoben als in den entsprechenden CpPN-Zirkoniumverbindungen oder den betreffenden Amido-Titan-Vorläufern sind die Verschiebungen der Cp-Protonen bei  $\delta_{\text{H}} = 6.75, 6.90$  ppm in  $[\mathbf{L1TiCl}_3]$ , bzw. 6.81, 6.90 ppm in  $[\mathbf{L4TiCl}_3]$  und der Cp-Kohlenstoffatome bei  $\delta_{\text{C}} = 115.1, 117.9$  ppm in  $[\mathbf{L1TiCl}_3]$ , bzw.  $\delta_{\text{C}} = 113.5, 123.9$  ppm in  $[\mathbf{L4TiCl}_3]$ . Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen des Komplexes  $[\mathbf{L4TiCl}_3]$  liegt mit  $\delta_{\text{H}} = 1.81$  ppm im gleichen Bereich wie die des Zirkonium-Homologen und ist deutlich weiter hochfeldverschoben als die entsprechende Resonanz in den Komplexen  $[\mathbf{LXTiCl}_3]$  mit  $\mathbf{X} = \mathbf{2}$  ( $\delta_{\text{H}} = 2.43$  ppm;  $\text{CDCl}_3$ ) und  $\mathbf{X} = \mathbf{7}$  ( $\delta_{\text{H}} = 2.27$  ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).  $[\mathbf{L4TiCl}_3]$  konnte zusätzlich über einen Molekülionenpeak im EI-MS-Spektrum identifiziert werden.

Andere Chlorierungsmittel, die für die versuchte Desaminierung der Amido-Komplexe eingesetzt wurden, waren weniger effektiv als  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Bei Verwendung des etwas reaktiveren Dimethylsilyldichlorids  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  verliefen die Reaktionen zwar schneller aber auch unselektiver. Die Umsetzung mit 3 eq einer dioxanischen HCl-Lösung führte hingegen, wie bei der analogen Umsetzung der Amido-CpPN-Zirkonium-Spezies, nur zu einer zweifachen Substitution der Amido- gegen Chlorido-Gruppen, während das dritte Äquivalent zur Protonierung des CpPN-Liganden führte. Bei der Reaktion fiel spontan ein gelber Niederschlag aus, welcher isoliert und aufgereinigt wurde. Die Verbindung

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NBu}$ .

$[(\mathbf{L1-H})\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)]$  (Schema 12) weist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 26.9 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) auf (vgl. 26.7 ppm für das Zirkonium-Homologe). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung wurde bei  $\delta_{\text{H}} = 2.56$  ppm eine Resonanz mit dem Integral 6 für die titangebundene  $\text{NMe}_2$ -Gruppe gefunden.



Schema 12: Umsetzung von  $[\mathbf{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  mit 3 eq HCl.

Die Resonanz für das zugehörige  $\text{NMe}_2$ -Kohlenstoffatom erscheint im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 36.0 ppm. Das Signal für das stickstoffgebundene Proton wurde bei  $\delta_{\text{H}} = 5.74$  ppm als Dublett mit einer  $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 6.6 Hz gefunden. Für das *ipso*- $\text{C}_{\text{CP}}$ -Kohlenstoffatom wurde eine Resonanz bei  $\delta_{\text{C}} = 85.4$  ppm mit einer  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 135.3 Hz detektiert. Beide Werte stehen im Einklang mit einer  $\eta^5$ -Koordination über die Cp-Einheit des CpPN-Liganden.

## 6.2 Derivatisierung der Trichlorido-CpPN-Komplexe

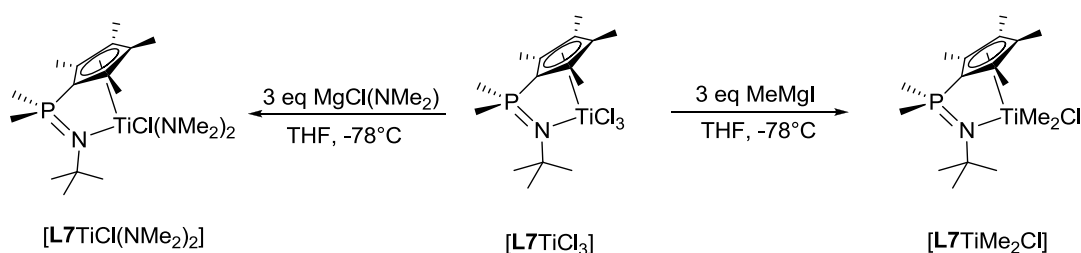
CGCs mit Chlorido-Substituenten eignen sich gut, um über nukleophile Substitutionsreaktionen am Zentralmetall vielseitige Modifikationen in der Koordinationssphäre vorzunehmen.<sup>[62]</sup> Ein naheliegendes Syntheseziel waren z. B. die Triamido-CpPN-Titan-Spezies mit den Liganden **L2** oder **L7**,\* welche über die Umsetzung mit homoleptischen Titanamiden nicht zugänglich sind und deren Zirkonium-Derivate eine ungewöhnliche  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Chelatliganden aufweisen. Daneben stellte die Synthese von Trialkyl-Komplexen ein äußerst erstrebenswertes Syntheseziel dar, da diese aussichtsreiche Präkatalysatoren für katalytische Anwendungen und interessante Vorläuferverbindungen für inter- und intramolekulare Alkaneliminierungsreaktionen darstellen.

Für erste Alkylierungs- und Amidierungsversuche der Chlorido-Komplexe  $[\mathbf{L2TiCl}_3]$  und  $[\mathbf{L7TiCl}_3]$  wurden je drei Äquivalente des Lithiumalkyls  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  bzw. des Lithiumamids  $\text{LiNMe}_2$  verwendet. Um eine homogene Reaktionsführung zu gewährleisten wurden die Reaktionen in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bei allen durchgeführten Reaktionen wurden über  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen sehr unselektive Reaktionsabläufe festgestellt ( $> 5$  signifikante Resonanzen). Als mögliche Nebenreaktionen sind, neben Mono- und Disubstitutionsreaktionen, vor allem *at*-Komplexbildung und Reduktion des Titanzentrums naheliegend. Es ist literaturbekannt, dass solche Nebenreaktionen oft entscheidend inhibiert werden können, wenn die Polarität des Lösungsmittels reduziert wird

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

oder statt Lithiumalkylen weniger reaktive Magnesiumorganyle eingesetzt werden.<sup>[34]</sup> Tatsächlich wurde bei der Umsetzung von  $[\text{L7TiCl}_3]$  mit  $\text{LiNMe}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  eine deutlich selektivere Reaktion beobachtet. Gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle hatte sich mit einer Selektivität von 54% eine Spezies gebildet, deren Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = 8.2$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) starke Hinweise auf das Vorliegen eines Titan-Komplexes mit  $\eta^1:\eta^1$ -koordiniertem CpPN-Chelatliganden liefert (vgl.  $\delta_{\text{P}} = 13.0$  ppm für  $[\eta^1:\eta^1-(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NH}t\text{Bu})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Durch Umkristallisation aus Hexan konnte die Hauptspezies allerdings nur bis zu einem Integralanteil von 70% angereichert werden, was nicht ausreichend für eine eindeutige Identifizierung war.

Viel aussichtsreicher verliefen die Reaktionen mit Magnesiumorganyle bzw. -amiden (Schema 13).



**Schema 13:** Alkylierungs- und Amidierungsversuche des Komplexes  $[\text{L7TiCl}_3]$  mit Magnesiumreagenzien.

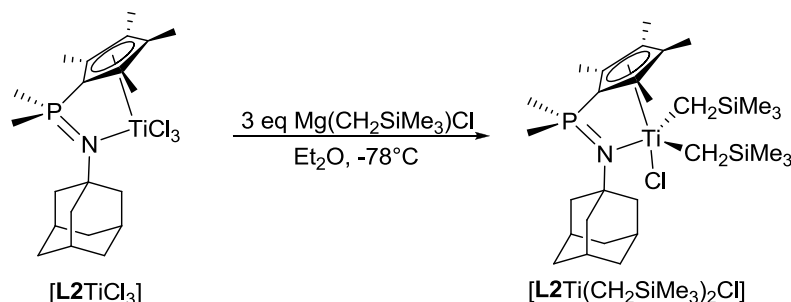
So wurde bei der Umsetzung von  $[\text{L7TiCl}_3]$  mit 3 eq  $\text{MgCl}(\text{NMe}_2)$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  (Schema 13, links) nach anschließendem 16-stündigem Rühren bei RT ein relativ selektiver Reaktionsumsatz festgestellt ( $\delta_{\text{P}} = 15.3$  (7%), 24.6 (93%) ppm). Nach einer Aufreinigung durch Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnte nur noch eine Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert werden ( $\delta_{\text{P}} = 30.0$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Das Reaktionsprodukt wurde NMR-spektroskopisch als die zweifach amidierte Verbindung  $[\text{L7TiCl}(\text{NMe}_2)_2]$  charakterisiert. Für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 2.66 ppm mit dem Integral 12 detektiert. Die betreffenden Kohlenstoffatome erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im zu erwartenden Bereich bei  $\delta_{\text{C}} = 49.0$  ppm. Der auf der NMR-Zeitskala  $\text{C}_5$ -symmetrische Komplex zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei dicht beieinanderliegende Resonanzen bei  $\delta_{\text{C}} = 126.9$  und 129.6 ppm für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome (ohne *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), was, ebenso wie die hohe  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung, auf eine  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit hindeutet. Unter der Annahme eines  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus des CpPN-Liganden, würde das Titanzentrum formal 18 VE besitzen. Gegen einen elektronisch derart gesättigten Komplex sprechen allerdings die stark tieffeldverschobenen Resonanzen für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen bei  $\delta_{\text{H}} = 2.49$  ppm (vgl.  $\delta_{\text{H}} = 2.27$  ppm für  $[\text{L7TiCl}_3]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) sowie für das Phosphoratom im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

Das Produkt einer zweifachen Substitutionsreaktion wurde auch bei der Umsetzung von  $[\text{L7TiCl}_3]$  mit 3 eq  $\text{MgMeI}$ , unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Reaktion mit  $\text{MgCl}(\text{NMe}_2)$ , erhalten (Schema 13, rechts). Bei der Reaktion war gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-



spektroskopischer Reaktionskontrolle selektiv eine neue Spezies entstanden, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 9.9 ppm aufwies ( $d^8$ -THF; vgl. 9.7 ppm für das Zirkonium-Homologe in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Nach einmaligen Umkristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}$  hatte die Substanz eine ausreichende Reinheit für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung. Das Disubstitutionsprodukt  $[\text{L7TiMe}_2\text{Cl}]^*$  zeigt für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen eine Resonanz im zu erwartenden Bereich bei  $\delta_{\text{H}} = 1.92$  ppm. Neben den üblichen Signalen des CpPN-Ligandenregimes sind die Resonanzen der titangebundenen Methylgruppen als besonders strukturell relevant zu bezeichnen. Sie erscheinen mit  $\delta_{\text{H}} = 0.45$  ppm (Integral 6) und  $\delta_{\text{C}} = 66.2$  ppm im üblichen Bereich, wie er für andere Halbsandwich-Methylspezies beschrieben wurde.<sup>[63]</sup>

Ebenfalls von Interesse für einen strukturellen Vergleich mit den Zirkonium-Homologa sind Neosilyl-Komplexe. Als Edukt wurde in diesem Fall  $[\text{L2TiCl}_3]$  verwendet, da die Neosilyl-Komplexe mit dem Liganden **L7** die Tendenz zur *iso*-Buteneliminierung aufweisen und deswegen nur über eine begrenzte thermische Stabilität verfügen.  $[\text{L2TiCl}_3]$  wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 3 eq  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  zugegeben (Schema 14). Nach dem Aufwärmen auf RT wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eine selektive Reaktion festgestellt ( $\delta_{\text{P}} = 7.4$  ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Die Substanz wurde durch Waschen mit Hexan aufgereinigt, wobei die schlechte Löslichkeit in Hexan ein erstes Indiz für das zweifache Substitutionsprodukt war. Die Indizien wurden durch die anschließende  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopische Untersuchung bestätigt, wobei zweifelsfrei die Verbindung  $[\text{L2Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  charakterisiert wurde.



Schema 14: Darstellung von  $[\text{L2Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .

Interessanterweise wird für die Verbindung auf der NMR-Zeitskala  $C_1$ -Symmetrie gefunden. Dadurch bedingt werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $d^8$ -Toluol) 2 Signale für die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ( $\delta_{\text{H}} = 0.23$  und  $0.50$  ppm), 4 Signale für die Methylen-Protonen ( $\delta_{\text{H}} = -0.65, 0.06, 0.29$  und  $0.50$  ppm mit  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 11.3–12.1 Hz), 2 Signale für die  $\text{PMe}_A\text{Me}_B$ -Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 0.99$  und  $1.13$  ppm) und schließlich 4 Resonanzen für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 1.75, 1.85, 1.92$  und  $2.28$  ppm) gefunden. Das beobachtete Aufspaltungsmuster im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum steht ebenfalls im Einklang mit  $C_1$ -Symmetrie. Beispielfhaft seien die Resonanzen für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome angegeben:  $\delta_{\text{C}} = 121.8, 121.9, 124.0$  und  $125.6$  ppm. Die Resonanzen für die Methylenkohlenstoffatome werden mit  $\delta_{\text{C}} = 36.2$  und  $36.3$  ppm deutlich weiter hochfeldverschoben detektiert als dies üblicherweise

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

der Fall ist ( $> 60$  ppm).<sup>[64]</sup> Dieser Befund liefert starke Hinweise auf das Vorliegen von  $\alpha$ -H-agostischen Wechselwirkungen.<sup>[65]</sup> Das Auftreten von agostischen Wechselwirkungen und die dadurch möglicherweise bedingte zentrale Chiralität von  $[\text{L2Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  würde auch das Aufspaltungsmuster in den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erklären.

Festzuhalten bleibt, dass für alle drei, nur rudimentär charakterisierten Komplexe  $[\text{L7TiCl}(\text{NMe}_2)_2]$ ,  $[\text{L7TiMe}_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L2Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  weitere analytische Daten notwendig sind, um genauere Aussagen über die Koordinationsmodi in Lösung bzw. im Festkörper treffen zu können. Die bereits bei der Derivatisierung von Trichlorido-Zirkonium-Komplexen beobachtete Tendenz (siehe Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 10.1), dass Magnesiumorganyle eine hochselektive Dialkylierung<sup>[66]</sup> ermöglichen, wurde für die Umsetzung der Trichlorido-Titan-Komplexe bestätigt und durch selektive Diamidierungen bei der Reaktion mit  $\text{MgCl}(\text{NMe}_2)$  ergänzt.

### 6.3 Darstellung von Imido-CpPN-Titan-Komplexen

Seit der erstmaligen strukturellen Charakterisierung einer Imido-Titan-Spezies im Jahre 1990 durch ROESKY *et al.*<sup>[67]</sup> wurde diese Substanzklasse, angetrieben durch deren bedeutendes Anwendungspotential in verschiedenen katalytischen und stöchiometrischen Transformationen,<sup>[68]</sup> rasant weiterentwickelt (siehe auch Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 10.2). Für tiefergehende Informationen zur Darstellung von Imido-Titan-Komplexen, möglichen Bindungsmodi, zur chemischen Reaktivität und potentiellen Einsatzgebieten sei an dieser Stelle auf einige Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[69]</sup> CGCs mit zusätzlicher am Metallzentrum gebundener Imido-Funktion sind für die 4. Gruppe bislang auf den in Abbildung 5 dargestellten Arylimido-CpC-Carboranyl-Titan-Komplex **1** mit relativ langer *ansa*-Brücke beschränkt.<sup>[70]</sup> Dieser weist eine ausgeprägte NR-Gruppentransfer-Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten wie Aldehyden, Ketonen, Isocyanaten, Alkinen und Kohlenstoffdisulfid auf.

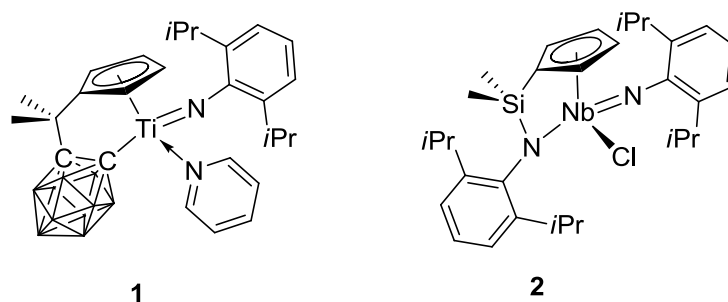
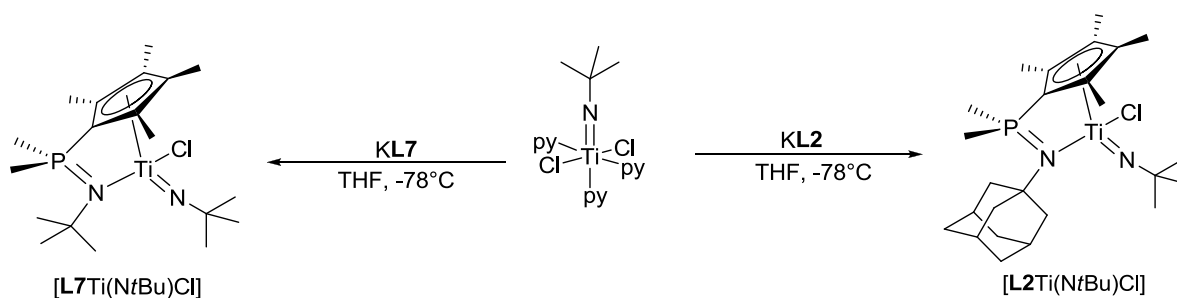


Abbildung 5: Beispiele für bisher beschriebene CGCs mit Imido-Substituenten.

Mit Niob als Zentralmetall wurde mit dem Arylimido-CpSiN-Komplex **2**<sup>[71]</sup> auch eine entsprechende Verbindung beschrieben, die im engeren Sinne unter die Kategorie eines CGCs fällt und demzufolge eine signifikante Chelatspannung aufweist.

Als einer der wichtigsten Synthesebausteine zur Darstellung von Imido-Titan-Komplexen *via* Salzmetathese kann der *tert*-Butylimido-Komplex  $[\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  hervorgehoben werden, der sich in großem Maßstab aus den gut verfügbaren Edukten  $\text{TiCl}_4$ ,  $t\text{BuNH}_2$  und Pyridin herstellen lässt.<sup>[72]</sup> Auf Basis dieses milden Reagenzes für Salzmetathesereaktionen sollte eine Syntheseroute zur Darstellung von Imido-CpPN-Titan-Komplexen evaluiert werden. Als Edukte für diese Reaktionen wurden die Kaliumsalze der sterisch anspruchsvollen und mit hohem Donorvermögen versehenen Liganden **L2** und **L7**\* gewählt. Die Umsetzungen wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF durchgeführt (Schema 15).



**Schema 15:** Darstellung von Imido-CpPN-Titan-Komplexen *via* Salzmetathese.

Nach anschließendem 16-stündigem Rühren bei RT wurden *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie Reaktionskontrollen beider Umsetzungen durchgeführt. Dabei wurden in beiden Fällen sehr selektive Reaktionsabläufe beobachtet:  $\delta_{\text{P}} = 10.9$  (90%), 30.5 (10%) ppm ( $[\text{L2Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ );  $\delta_{\text{P}} = 11.6$  (90%), 30.8 (10%) ppm ( $[\text{L7Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ ). Das gebildete Nebenprodukt mit 10%igem Integralanteil im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnte in beiden Fällen durch Umkristallisieren aus Hexan entfernt werden. Als Reaktionsprodukte beider Umsetzungen wurden die Imido-Titan-Komplexe  $[\text{L2Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$  und  $[\text{L7Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$  identifiziert und anschließend vollständig charakterisiert.

Für die Verbindungen  $[\text{L2Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$  und  $[\text{L7Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$  werden im IR-Spektrum starke Banden bei  $1237$  und  $1260\text{ cm}^{-1}$ , sowie  $1246$  und  $1259\text{ cm}^{-1}$  gefunden, entsprechend dem Vorliegen terminaler  $\text{Ti}=\text{N}t\text{Bu}$ -Gruppen ( $1230\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[73]</sup> sowie intakter  $\text{P}=\text{N}$ -Funktionalitäten ( $1160\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[74]</sup> Aus sterischen und aus elektronischen Gründen sollte beim Vorliegen einer terminalen  $\text{Ti}=\text{N}t\text{Bu}$ -Gruppe eine chelatartige Koordination des CpPN-Liganden bevorzugt sein. Dies wird durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung bestätigt, die mit  $> 10$  ppm im Bereich ähnlich aufgebauter CpPN-Zirkoniumverbindungen mit chelatartiger CpPN-Koordination liegt (siehe Abschnitt CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 8.1). Die chelatartige Koordination wird auch durch das Aufspaltungsmuster der Resonanzen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Da das Titanatom asymmetrisch substituiert ist, sind die phosphor- und Cp-gebundenen Methylgruppen (auf den verschiedenen Seiten des Cp-Rings) zueinander diastereotop, wodurch zwei bzw. vier Resonanzen, sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten werden. Die  $\text{PMe}_\text{A}\text{Me}_\text{B}$ -Protonen zeigen Resonanzen bei  $\delta_{\text{H}} = 1.13, 1.21$  ppm und  $\delta_{\text{C}} = 21.2, 21.9$  ppm ( $[\text{L2Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ ) sowie  $\delta_{\text{H}} = 1.07, 1.17$  ppm und  $\delta_{\text{C}} = 20.4, 22.2$  ppm ( $[\text{L7Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ ). Für die *tert*-Butylimido-Gruppe werden im

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Signale bei  $\delta_{\text{C}} = 32.9$  und  $68.0$  ( $[\text{L2Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ ) bzw.  $32.7$  und  $68.2$  ppm ( $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ ) gefunden.

Der Komplex  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$  konnte als repräsentativer Vertreter von Imido-CpPN-Titan-Komplexen und als erster Imido-Komplex der 4. Gruppe mit "echtem" CGC-Ligandmotiv kristallographisch charakterisiert werden. Geeignete Einkristalle für eine kristallographische Charakterisierung wurden aus einer Hexanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  gewonnen. Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Gitter mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 6 dargestellt, relevante Bindungsparameter sind in der Tabelle 7 aufgelistet.

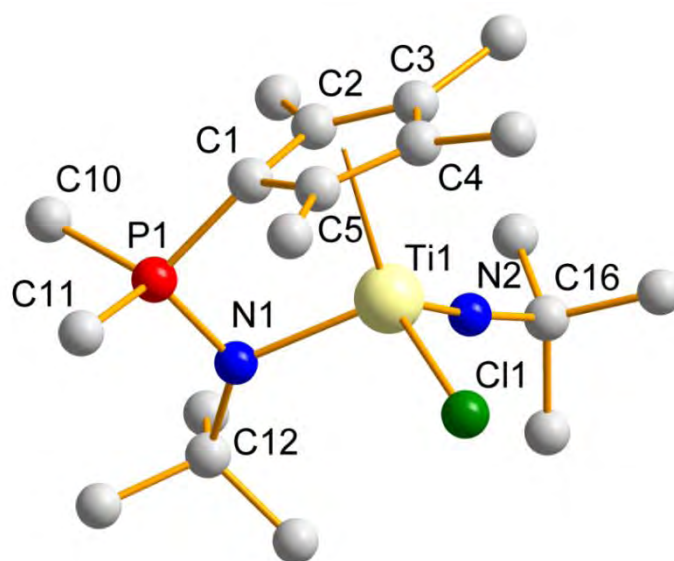


Abbildung 6: Molekülstruktur von  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ .

Das Titanatom ist von seinen Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Verzerrung des Tetraeders zeigt sich in gegenüber dem idealen Tetraederwinkel verkleinerten Werten für die Bindungswinkel am Titanatom, an denen der Cp-Ring nicht beteiligt ist:  $98.1^\circ(1)$ – $107.2(1)^\circ$ . Hingegen sind die Winkel unter Beteiligung der Cp-Einheit (ohne Berücksichtigung des Bisswinkels) mit  $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Ti-Cl1}) = 111.3^\circ$  und  $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Ti-N2}) = 125.2^\circ$  gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet. Dabei ist der Winkel am Titanatom zwischen der Cp-Einheit und der Imido-Funktion im Einklang mit dem VSEPR-Modell (*valence shell electron pair repulsion*) nochmals deutlich größer als der betreffende Winkel zum Chlorido-Liganden. Übliche  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-M-N}_{\text{Imido}}$ -Winkel in Halbsandwich-Imido-Komplexen der 4. und 5. Gruppe mit „three-legged-piano-stool“-Geometrie liegen zwischen  $119.2$ – $124.1^\circ$ .<sup>[71]</sup>

Das Titanatom ist von dem CpPN-Chelatliganden in einem  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus gebunden. Die  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit geht aus den ähnlichen  $\text{Ti-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungsabständen mit  $2.332(2)$ – $2.512(2)$  Å sowie der geringen Bindungslängenalternanz der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungen mit  $0.05(1)$  Å hervor. Im Gegensatz zu einigen anderen  $\text{CpSiN}$ -Titan-Komplexen, bei denen ein hoher Anteil der Resonanzstruktur mit einer  $\eta^3$ -Allyl- $\eta^2$ -Olefin-Koordination der Cp-Einheit durch eine relativ kurze Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen in C3- und C4-Position ( $< 1.40$  Å) angedeutet wird,<sup>[75]</sup> weicht der betreffende Bindungsabstand in

[L7Ti(NtBu)Cl] mit 1.422(3) Å nicht signifikant von den anderen ab. Hingegen sind die Ti-C<sub>Cp</sub>-Abstände auf der gegenüberliegenden Seite zur Imido-Funktion mit d(Ti1-C4) = 2.512(2) Å und d(Ti1-C5) = 2.491(2) Å gegenüber den Abständen auf der gleichen Seite mit d(Ti1-C3) = 2.444(3) Å und d(Ti1-C5) = 2.332(2) Å aufgeweitet, wie es üblicherweise in Halbsandwich-Imido-Komplexen gefunden wird.<sup>[76]</sup>

**Tabelle 7:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindung [L7Ti(NtBu)Cl].\*

Abstände / Å		Winkel / °	
P1-N1	1.611(2)	C1-P1-N1	98.1(1)
P1-C1	1.771(3)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N1	100.4
P1-C10	1.801(3)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N2	125.2
P1-C11	1.787(3)	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-Cl1	111.3
Ti1-N1	2.104(2)	Cl1Ti1N2	104.7(7)
Ti1-Cl1	2.366(1)	N1Ti1Cl1	106.8(6)
Ti1-N2	1.708(2)	N1Ti1N2	107.2(8)
N2-C16	1.454(3)	C10P1C11	102.4(1)
N1-C12	1.496(3)	Ti1-N2-C16	173.1(2)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>8</sup>	1.42(1)	P1-C1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	151.6
Δ <sub>Cp(max)</sub> <sup>9</sup>	0.05(1)	Ti1-N1-P1-C1	8.3(1)
Ti1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.105	C12-N1-P1-C1	165.7(2)
Ti1-C <sub>Cp</sub> <sup>10</sup>	2.332(2)-	ΣN <sup>11</sup>	359.8(5)
	2.512(2)		

<sup>8</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>9</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>10</sup> = Bereich der C<sub>Cp</sub>-Ti-Abstände; <sup>11</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom.

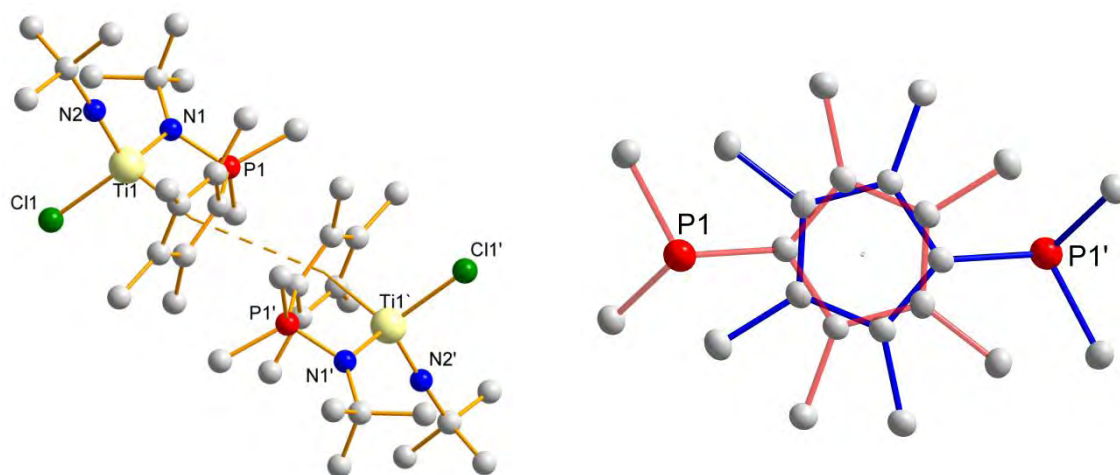
Der Abstand vom Titanatom zum Cp<sub>(zentroid)</sub> liegt mit 2.105 Å etwas oberhalb des Abstandes, welcher in CGCs mit klassischem CpSiN-Liganden gefunden wird (vgl. d(Ti-Cp<sub>(zentroid)</sub>) = 2.030 Å in [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NtBu)TiCl<sub>2</sub>]),<sup>[54]</sup> aber in etwa der gleichen Größenordnung wie der Ti-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Abstand in Halbsandwich-Imido-Komplexen mit der gleichen formalen Koordinationszahl (vgl. d(Ti-Cp<sub>(zentroid)</sub>) = 2.079 Å in [(η<sup>5</sup>-Cp\*)Ti(NMes)-{PhC(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]).<sup>[77]</sup> Ein deutlich größerer Abstand wird hingegen für den Bindungsabstand zum koordinierenden Stickstoffatom gefunden: d(Ti1-N1) = 2.084(3) Å (vgl. d(Ti-N) = 1.907(4) Å in [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NtBu)TiCl<sub>2</sub>]).<sup>[54]</sup> Die größeren Abstände zu den Haftatomen des CpPN-Liganden begründen den, im Vergleich zu CpSiN-Komplexen (∠(N-Ti-Cp<sub>(zentroid)</sub>) = 107.6°),<sup>[56]</sup> deutlich kleineren Bisswinkel ∠(N-Ti-Cp<sub>(zentroid)</sub>) von 100.4°. Der Bindungsabstand zum Phosphazenen-Donor ist vergleichbar zu dem betreffenden Abstand, welcher in der Trichlorido-Spezies [L7TiCl<sub>3</sub>] mit d(Ti1-N1) = 2.068 Å gefunden wurde. Es handelt sich demnach vorwiegend um eine σ(Ti-N)-Bindung mit schwachem zusätzlichen π-Bindungsanteil (vgl. d(Ti-N<sub>Imido</sub>) ~ 1.70 Å, d(Ti-N<sub>Amino</sub>) ~ 1.90 Å, d(Ti-N<sub>Amino</sub>) ~ 2.20 Å).<sup>[55]</sup> Der Ti1-Cl1-Abstand liegt mit 2.366(1) Å ebenfalls im gleichen Bereich wie der Mittelwert der Ti-Cl-Bindungsabstände in [L7TiCl<sub>3</sub>] (2.37(1) Å) und ist vergleichbar mit üblichen Titan-Chlor-Abständen in tetraedrischen Komplexen mit ähnlicher Bindungssituation (vgl. d(Ti-Cl) = 2.31(1) Å in [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub>(NPM<sub>3</sub>)]).<sup>[78]</sup>

\* L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu.

Der Abstand zwischen dem Titanatom und dem Stickstoffatom des Imido-Substituenten liegt mit  $d(\text{Ti1-N2}) = 1.708(2) \text{ \AA}$  im üblichen Bereich für  $\text{Ti}\equiv\text{NtBu}$ -Abstände mit formaler Titan-Stickstoff-Dreifachbindung ( $1.662(4)$ - $1.722(4) \text{ \AA}$ ).<sup>[73,79]</sup> Der hohe Grad der Linearisierung der  $\text{Ti1-N2-C16}$ -Bindungsachse mit  $\angle(\text{Ti1-N2-C16}) = 173.1(2)^\circ$  bestätigt die zusätzliche „*lone-pair*“-Koordination des Imido-Stickstoffatoms an das Titanzentrum, womit der Imido-Substituent formal als 6-Elektronendonator angesehen werden kann.<sup>[80,81]</sup> Im Einklang mit einem  $\text{sp}$ -hybridisierten Stickstoffatom N2 ist auch der Bindungsabstand zum Kohlenstoffatom C16 mit  $1.454(3) \text{ \AA}$  kürzer als z. B. der Bindungsabstand zwischen dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Phosphazen-Stickstoffatom ( $\sum N = 359.8(5)^\circ$ ) und dem Kohlenstoffatom C12 ( $1.496(3) \text{ \AA}$ ).

Damit besitzt das Titanzentrum in  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]^*$  formal 16 VE und ist somit elektronisch gesättigter als in der Trichlorido-Spezies  $[\text{L7TiCl}_3]$  (14 VE). Auf dieser Basis lassen sich auch die vergleichbaren Ti-Cl- und Ti-N<sub>Phosphazen</sub>-Abstände verstehen. Während die höhere Koordinationszahl ( $\text{KZ} = 7$  in  $[\text{L7TiCl}_3]$  gegenüber  $\text{KZ} = 6$  in  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ ) eine Bindungslängenaufweitung bewirken sollte, wird diese durch die höhere LEWIS-Acidität des Titanzentrums in  $[\text{L7TiCl}_3]$  wieder ausgeglichen und somit letztlich vergleichbare Bindungsabstände gefunden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$  und  $[\text{L7TiCl}_3]$  zeigt sich beim Vergleich des Titan-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Abstandes. Dieser ist in  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$  um ca.  $0.04 \text{ \AA}$  länger als der betreffende Abstand in der Trichlorido-Spezies  $[\text{L7TiCl}_3]$  ( $2.066 \text{ \AA}$ ). Diese relativ große Bindungslängendifferenz ist das Resultat von Packungseffekten (Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Kristallpackung in  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ : **links:** dimere Einheiten über „*face-to-face*“- $\pi$ -stacking;  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 3.599 \text{ \AA}$ ; **rechts:** gestaffelte Konformation der Cp-Einheiten.

In der Kristallpackung von  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$  sind jeweils zwei Moleküleinheiten so zueinander angeordnet, dass über „*face-to-face*“- $\pi$ -stacking der Cp-Fragmente eine intermolekulare Wechselwirkung stattfindet. Der gefundene  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Cp}_{(\text{zentroid})}$ -Bindungsabstand liegt mit  $3.599 \text{ \AA}$  in dem zu erwartenden Bereich von „*face-to-face*“- $\pi$ -stacking-Wechselwirkungen

\*  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

wie sie z. B. in der Kristallstruktur von Toluol gefunden werden (3.5-3.7 Å).<sup>[82]</sup> Die Cp-Fragmente sind dabei aus sterischen Gründen nahezu perfekt gestaffelt zueinander angeordnet (Me<sub>Cp</sub>(X)-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Me<sub>Cp</sub>(Y)- sowie Me<sub>2</sub>P(1)-Cp<sub>(zentroid)</sub>-PMe<sub>2</sub>(2)-Bindungswinkel von 180.0(2)°; siehe Abbildung 7, rechts). Auf Basis dieser intermolekularen Wechselwirkung lässt sich auch der in [L7Ti(NtBu)Cl] gefundenen größere ∠(C1-P1-N1)-Winkel von 98.1(1) (gegenüber 94.4(1) in [L7TiCl<sub>3</sub>]) und die stärkere Verkippung ∠(P1-C1-Cp<sub>(zentroid)</sub>) von 151.6° (gegenüber 154.4° in [L7TiCl<sub>3</sub>]) erklären. Die Veränderung beider Bindungswinkel zielt in Richtung einer Maximierung der Cp...Cp-Wechselwirkung zum Nachbarmolekül in der Kristallpackung von [L7Ti(NtBu)Cl]. Die P-N- sowie die P-C<sub>Cp</sub>-Bindungslänge liegen mit 1.611(2) Å und 1.771(3) Å im oberen Wertebereich einer P(V)=N-Doppelbindung<sup>[43]</sup> sowie im unteren Wertebereich eine P-C<sub>Cp</sub>-Einfachbindung.<sup>[42]</sup>

## 7 Zusammenfassung

Da CGCs des Titans oft über deutlich höhere Aktivitäten in der Polymerisationskatalyse verfügen als homologe Zirkonium- oder Hafnium-Komplexe, sollten Syntheserouten zur Darstellung von CpPN-Titan-Komplexen evaluiert werden. Für die Darstellung von CpPN-Titan-Komplexen *via* Salzmetathese wurden zwei verschiedene Syntheseverfahren erprobt: 1) die klassische Salzmetathese *via* Umsetzung von Alkalimetall-Ligand-Salzen mit Titanhalogeniden und 2) die Präkoordination des Liganden an ein Titanhalogenid, gefolgt von einer baseninduzierten HX-Eliminierung (X = Halogenid). Bei der klassischen Route wurde das *in situ* generierte Kaliumsalz des Liganden **L4**<sup>\*</sup> mit [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] in THF bei -78°C umgesetzt. Dabei wurde ein unselektiver Reaktionsablauf beobachtet, wobei als Nebenreaktion, auf Basis NMR-spektroskopischer Befunde, die Reduktion des Titanzentrums postuliert wurde. Bei der alternativen Synthesestrategie wurde der Ligand **L2-H** bei 0°C zu einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] gegeben. Statt eines neutralen LEWIS-Säure-Base-Adduktes im Sinne einer Präkoordination, wurde als Reaktionsprodukt dieser Umsetzung eine salzartige Verbindung charakterisiert (kristallographisch), bei der ein kationischer CpPN-Titan-Addukt-Komplex von einem anionischen Pentachloridotitanat-THF-Addukt umgeben ist: [(**L2-H**)TiCl<sub>3</sub>][TiCl<sub>5</sub>(thf)].

Metallierungsreaktionen unter Verwendung homoleptischer Titanneosilyle (Ti(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) wurden durch die geringe Reaktivität der Titanalkyle gegenüber den CpPN-Liganden **L1-H** und **L4-H** erschwert. Durch eine Temperaturerhöhung (Hexan, 65°C) konnte zwar eine vollständige Umsetzung des Liganden **L1-H** erreicht werden. Jedoch konnte aufgrund der mäßigen Selektivität der Reaktion kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

Eine deutlich höhere Reaktivität gegenüber den aciden Ligandensystemen **L1-H** und **L4-H** wies das homoleptische Titanamid Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> auf. Beide Reaktionen führten in Hexan bei 0°C zur spontanen Bildung voluminöser Niederschläge, welche nach Filtration als die hochreinen Triamido-CpPN-Titan-Komplexe [**L1**Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] und [**L4**Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] charakterisiert werden konnten. Für die Verbindungen wurde sowohl in Lösung über NMR-spektroskopische Methoden, als auch im Festkörper durch Kristallstrukturanalyse, eine

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NtBu.

$\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit ohne zusätzliche Koordination des Phosphazenen-Donors gefunden. Beide Amido-Spezies ließen sich durch Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in Hexan ( $65^\circ\text{C}$  bzw. RT) zu den entsprechenden Trichlorido-Derivaten  $[\text{L1TiCl}_3]^*$  und  $[\text{L4TiCl}_3]$  umsetzen, in welchen gemäß NMR-spektroskopischer Analyse in Lösung eine chelatartige Koordination des CpPN-Liganden vorliegt.

Für die Darstellung von CpPN-Titan-Komplexen mit den Liganden **L2-H** und **L7-H** waren homoleptische Titanamide, aufgrund fehlender Reaktivität, keine Option. Für deren Umsetzung wurde mit der Verbindung  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  ein Präkursor für Metallierungsreaktionen etabliert, der über eine erhöhte kinetische Basizität verfügt und bereits bei RT in THF zu einem quantitativen Umsatz beider Liganden führte. Dabei wurden jeweils in einer Stufe die entsprechenden Trichlorido-Komplexe  $[\text{L2TiCl}_3]$  und  $[\text{L7TiCl}_3]$  dargestellt und konnten anschließend vollständig charakterisiert werden. Bei der kristallographischen Charakterisierung beider Komplexe wurde eine chelatartige Koordination des CpPN-Liganden mit einem  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus gefunden. Ausgehend von den Trichlorido-Komplexen mit den sterisch anspruchsvollen Liganden **L2** und **L7**, wurden Alkylierungs- und Amidierungsreaktionen durchgeführt. Während Lithiumalkyle ( $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ ) und -amide ( $\text{LiNMe}_2$ ) in THF zu unselektiven Reaktionsabläufen führten, wurde bei den Reaktionen mit GRIGNARD-Reagenzien ( $\text{MeMgI}$  und  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ ) sowie Magnesiumamiden ( $\text{MgCl}(\text{NMe}_2)$ ) bei RT selektive Zweifachsubstitutionen beobachtet. Auf diese Weise konnten die Verbindungen  $[\text{L7TiMe}_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{L7Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}]$  und  $[\text{L2Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Durch die Umsetzung von  $[\text{Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  mit den Kaliumsalzen der CpPN-Liganden **L2** und **L7** in THF ( $-78^\circ\text{C}$ ) gelang die Synthese zweier Imido-CpPN-Titan-Komplexe  $[\text{L2Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$  und  $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ , von denen der letztere auch kristallographisch charakterisiert werden konnte. Dabei wurde ein CGC mit  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden gefunden, in dem zusätzlich eine *tert*-Butylimido-Einheit über eine formale Dreifachbindung am Titanatom gebunden ist.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .



## 8 Literatur

- [1] I. Silanes, J.M. Mercero, J.M. Ugalde, *Organometallics* **2006**, 25, 4483-4490.
- [2] L. Fan, D. Harrison, T.K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, 14, 2018-2026.
- [3] (a) P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1-29; (b) C. Alonso-Moreno, A. Antinolo, I. Lopez-Solera, A. Otero, S. Prashar, A.M. Rodriguez, E. Villasenor, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 129-138.
- [4] K.P. Bryliakov, D.E. Babushkin, E.P. Talsi, A.Z. Voskoboinikov, H. Gritzo, L. Schröder, H.-R.H. Damrau, U. Wieser, F. Schaper, H.H. Brintzinger, *Organometallics* **2005**, 24, 894-904.
- [5] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, 29, 4711-4740.
- [6] G. Naberfeld, *Dissertation*, Köln, **2000**; (siehe auch hier zitierte Literatur).
- [7] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587-2598.
- [8] (a) W. Kaminsky, S. Lenk, V. Scholz, H.W. Roesky, A. Herzog, *Macromolecules* **1997**, 30, 7647-7650; Review über *single site* Katalysatoren der 3. und 4. Gruppe in der stereospezifischen Styrol-Polymerisation: (b) A-S. Rodrigues, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2115-2136.
- [9] Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Fluorido-Komplexen der 4. Gruppe basiert auf der Umsetzung der entsprechenden Chlorido-Derivate mit Me<sub>3</sub>SnF: A. Herzog, F.-Q. Liu, H.W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, 13, 1251-1256.
- [10] (a) X. Verdaguer, U.E.W. Lange, M.T. Reding, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6784-6785; (b) M.T. Reding, S.L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6344-6347; (c) H. Gruber-Woelfler, J.G. Khinast, M. Flock, R.C. Fischer, J. Sassmannshausen, T. Stanoeva, G. Gescheidt, *Organometallics* **2009**, 28, 2546-2553.
- [11] E.A. Bijpost, R. Duchateau, J.H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 95, 121-128.
- [12] J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T.P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 55-67.
- [13] D.B. Millward, A.P. Cole, R.M. Waymouth, *Organometallics* **2000**, 19, 1870-1878.
- [14] (a) J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4411-4423; (b) H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2691-2720.
- [15] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [16] R.D. Shannon, *Acta Cryst* **1976**, A32, 751-767.
- [17] L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153-1162.
- [18] J.H. Park, S.H. Do, A. Cyriac, H. Yun, B.Y. Lee, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9994-10002.
- [19] L.H. McAlexander, L. Li, Y. Yang, J.L. Pollette, Z. Xue, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1423-1426.
- [20] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 357-372; (b) R.R. Schrock, G.W. Parshall, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 243-268.
- [21] (a) D. Balboni, I. Camurati, G. Prini, L. Resconi, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6588-6597; (b) L. Resconi, I. Camurati, C. Grandini, M. Rinaldi, N. Mascellani, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 5-26.
- [22] (a) V.V. Kotov, E.V. Avtomonov, J. Sundermeyer, K. Harms, D.A. Lemenovskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 678-691; (b) M. Tamm, A. Kunst, M. Stadler, E. Herdtweck, *Organometallics* **2007**, 26, 761-764.
- [23] (a) F. Nief, F.J. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 770-771; (b) S.J. Brown, X. Gao, D.G. Harrison, L. Koch, R.E. v. H. Spence, G.P.A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5445-5447.
- [24] (a) P.T. Gomes, M.L.H. Green, A.M. Martins, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 121-125; (b) P.T. Gomes, M.L.H. Green, A.M. Martins, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 133-138.
- [25] (a) F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 245-248; (b) C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, 26, 445-454.
- [26] (a) M. Nabika, H. Katayama, T. Watanabe, H. Kawamura-Kuribayashi, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **2009**, 28, 3785-3792; (b) J.-S. Xu, Y.-T. Zhang, G.-H. Li, Y. Mu, S.-H. Feng, *Polyhedron* **2006**, 25, 3071-3076.
- [27] Y. Zhang, Y. Mu, *Organometallics* **2006**, 25, 631-634.
- [28] P.J. Sinnema, L. van der Veen, A.L. Spek, N. Veldman, J.H. Teuben, *Organometallics* **1997**, 16, 4245-4247.
- [29] (a) J. Cano, P. Royo, H. Jacobsen, O. Blacque, H. Berke, E. Herdtweck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2463-2474; (b) J. Cano, P. Royo, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Angew. Chem.* **2001**, 2563-2565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2495-2497; (c) J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2004**, 23, 5112-5114; (d) A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587-2598.

- [30] J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M.E.G. Mosquera, *Organometallics* **2005**, *24*, 2424-2432.
- [31] Y.-D. Wu, Z.-H. Peng, K.W.K. Chan, X. Liu, A.A. Tuinmann, Z. Xue, *Organometallics* **1999**, *18*, 2081-2090.
- [32] J. Emsley, *The Elements*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [33] (a) Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958-5963; (b) Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- [34] (a) P.J. Davidson, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 269-277; (b) M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *4*, 445-451.
- [35] (a) S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177-185; weitere Anwendungsbeispiele dieser Syntheseroute zur Darstellung von CGCs des Titans: (b) J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T.P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55-67; (c) S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, *15*, 5577-5585.
- [36] C. Paniagua, M.E.G. Mosquera, H. Jacobsen, G. Jiminéz, T. Cuenca, *Organometallics* **2009**, *28*, 6975-6980.
- [37] B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [38] (a) F. Schröder, *Diplomarbeit*, Marburg, **2010**; (b) SCHRÖDER beobachtete eine im Vergleich zum Liganden L2-H deutlich erschwerte Adduktbildung mit dem Liganden L1-H, die durch harsche Reaktionsbedingungen erzwungen werden konnte (Toluol, 90°C).
- [39] H. Braun, W. Lüttke, *J. Mol. Struct.* **1976**, *31*, 97-129.
- [40] L.M. Engelhardt, R.I. Papaergio, C.L. Raston, A.H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18-20.
- [41] A. Pevec, *Acta Chim. Slov.* **2003**, *50*, 199-206.
- [42] H.L. Ammon, G.L. Wheeler, P.H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- [43] G. Trouve, R. Broussier, B. Gautheron, M.M. Kubicki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1966-1967.
- [44] P. Sobota, J. Ejfler, S. Szafert, K. Szczegot, W. Sawka-Dobrowolska, *Dalton Trans.* **1993**, 2353-2357.
- [45] Die höhere kinetische Basizität von homoleptischen Amiden im Vergleich zu homoleptischen Alkylen des gleichen Metalls wurde bereits im Abschnitt CpPN-Hafnium-Komplexe, Kapitel 5.4.1 diskutiert.
- [46] A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 79-84.
- [47] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-452.
- [48] M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [49] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- [50] A.R. Morgan, *Master of Science*, Morgantown, **2002**.
- [51] Gemäß einer Recherche in der SciFinder Datenbank vom 17.12.2010 wurde bei Eingabe der Molekülstruktur von  $\text{TiCl}_3\text{NMe}_2$  (= Reaktant) nur ein einzelner Eintrag gefunden. Dort wurde der Titan-Präkursor für eine Salzmetathesereaktion verwendet: siehe [55].
- [52] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356; der ADDISON-Parameter beträgt 1 in einer idealen trigonalen Bipyramide und 0 in einer idealen quadratischen Pyramide.
- [53] R.R. Holmes, J.A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *10*, 3318-3326.
- [54] D.W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J.T. Kupec, J.L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- [55] B. Lian, T.P. Spaniol, P. Horriño-Martínez, K.C. Hultsch, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 429-434.
- [56] J.C. Stevens, *Catalyst Design for Taylor-made Polyolefins, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **89**, **1994**.
- [57] J. Li, C. Schulzke, S. Merkel, H.W. Roesky, P.P. Samuel, A. Döring, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 511-514.
- [58] L. Truflandier, C.J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947; die Rechnungen wurden zwar anhand eines Vergleiches der entsprechenden Zirkonium-Komplexe vorgenommen, allerdings sollte sich für die entsprechenden Titan-Komplexe qualitativ das gleiche Bild ergeben.
- [59] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus: An outline of its chemistry, biochemistry and technology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**; entnommen aus: D.P. Gates, R. Ziembinski, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2367-2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2277-2279.
- [60] (a) G. Trouve, R. Broussier, B. Gautheron, M.M. Kubicki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1966-1967; (b) J. Barkley, M. Ellis, S.J. Higgins, M.K. McCart, *Organometallics* **1998**, *17*, 1725-1731; (c) G.K.S. Prakash, M.A. Stephenson, J.G. Shih, G.A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3215-3217.
- [61] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [62] (a) R. Gomez, P. Gomez-Sal, A. Martín, A. Nunez, P.A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93-100; (b) F. Amor, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139-146.

- [63] vgl. z. B. NMR-Verschiebungswerte der Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ : M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *Organometallics* **1989**, *8*, 476-482.
- [64] E.E.C.G. Gielens, J.Y. Tiesnitsch, B. Hessen, J.H. Teuben, *Organometallics* **1998**, *17*, 1652-1654.
- [65] P. Gomez-Sal, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 59-65.
- [66] K.V. Axenov, I. Kilpeläinen, M. Klinga, M. Leskelä, T. Repo, *Organometallics* **2006**, *25*, 463-471.
- [67] P.H. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 712-713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 669-670.
- [68] CH-Aktivierungen: (a) P. Mountford, *Chem. Commun.* **1997**, 2127-2134; [2+2]-Cycloadditionen: (b) S.R. Dubberley, A. Friedrich, D.V. Willman, P. Mountford, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3634-3654; (c) Hydroaminierung von Alkinen: C. Lorber, R. Choukroun, L. Vendier, *Organometallics* **2004**, *23*, 1845-1850; NR-Gruppentransfer-Reaktionen: (d) S.A. Blum, P.J. Walsh, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14276-14277; (e) P.D. Bolton, M. Feliz, A.R. Cowley, E. Clot, P. Mountford, *Organometallics* **2008**, *27*, 6096-6110.
- [69] (a) P. Mountford, *Chem. Commun.* **1997**, 2127-2134; (b) N. Hazari, P. Mountford, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 839-849; (c) P.D. Bolton, P. Mountford, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 355-366; für aktuelle Entwicklungen und zahlreiche Literaturverweise sei auf eine kürzlich publizierte Dissertation verwiesen: (d) R.T. Rondo, *Dissertation*, Toledo, **2010**.
- [70] H. Wang, H-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3772-3779.
- [71] R. Arteaga-Müller, J. Saez-Nieves, P. Royo, M.E.G. Mosquera, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1274-1279.
- [72] (a) S.C. Dunn, A.S. Batsanov, P.A. Mountford, *Chem. Commun.* **1994**, 2007-2008; (b) A.J. Blake, P.E. Collier, S.C. Dunn, W. Li, P. Mountford, *Dalton Trans.* **1997**, 1549-1558.
- [73] S.C. Dunn, P. Mountford, D.A. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 293-304.
- [74] W. Sulkowski, A. Sulkowskab, V. Kireevc, *J. Mol. Struct.* **1997**, *410-411*, 241-244.
- [75] R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, A. Nunez, P.A. del Real, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 93-100.
- [76] D.N. Williams, J.P. Mitchell, A.D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D.C.R. Hockles P.A. O'Neil, V.C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739-751.
- [77] A.E. Guiducci, C.L. Boyd, E. Clot, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2009**, 5960-5979.
- [78] T. Rubenstahl, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1741-1749.
- [79] E. Müller, J. Müller, F. Olbrich, W. Brüser, W. Knapp, D. Abeln, F.T. Edelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 87-91.
- [80] T.S. Lewkebadara, P.H. Sheridan, M.J. Heeg, A.L. Rheingold, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5879-5889.
- [81] Mit diesem Koordinationsmodus der Imido-Funktionalität konnte aufgrund der  $\sigma, \pi$ -Bindungskapazität des Ligandenregimes um das tetraedrisch koordinierte Titanzentrum gerechnet werden. Eine exakte gruppentheoretische Behandlung dieser Thematik findet sich in: Z. Lin, M.B. Hall, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 149-167.
- [82] A.L. Ringer, M.O. Sinnokrot, R.P. Lively, C.D. Sherrill, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3821-3828.



# Kapitel 4: CpPN-Komplexe des Hafniums

---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>250</b>
<b>2</b>	<b>Hafnium vs. Zirkonium – subtile Unterschiede.....</b>	<b>251</b>
<b>3</b>	<b>CGCs des Hafniums .....</b>	<b>252</b>
<b>4</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>255</b>
<b>5</b>	<b>CpPN-Komplexe des Hafniums .....</b>	<b>256</b>
5.1	Synthesestrategien .....	256
5.2	Salzmetathesereaktionen.....	256
5.3	CpPN-Komplexe <i>via</i> Alkaneliminierung .....	257
5.4	CpPN-Komplexe <i>via</i> Amineliminierung .....	262
5.4.1	Synthese und NMR-Charakterisierung .....	262
5.4.2	Kristallographische Charakterisierung von Amido-CpPN-Komplexen .....	265
5.5	Darstellung von Chlorido-CpPN-Komplexen .....	268
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>271</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>272</b>

---

## 1 Einleitung

In der metallkatalysierten Polymerisation von Olefinen, welche bis heute von der 4. Gruppe dominiert wird, spielt Hafnium im Vergleich zu seinen Homologen nur eine sehr untergeordnete Rolle. Dies erscheint plausibel, wenn bedacht wird, dass z. B. für Metallocen-Derivate des Hafniums sowohl in theoretischen<sup>[1]</sup> als auch im überwiegenden Teil der in der Literatur beschriebenen experimentellen Studien<sup>[2]</sup> eine deutlich niedrigere Polymerisationsaktivität im Vergleich zu den entsprechenden Zirkonium-Komplexen gefunden wurde. Hinzu kommt, dass Hafnium-Komplexe oftmals synthetisch schwerer zugänglich und deutlich teurer sind.<sup>[3]</sup> Dennoch gibt es auch einige Argumente, die Bemühungen zur Entwicklung neuer hafniumbasierter Polymerisationskatalysatoren rechtfertigen. So wurden bei der Untersuchung der Polymerisationsaktivität von Indenocen-Derivaten in Abhängigkeit vom Metallzentrum ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) vergleichbare<sup>[4]</sup> und sogar zum Teil höhere Aktivitäten für die entsprechenden Hafnium-Komplexe gefunden.<sup>[5]</sup> Ein interessanter Aspekt ergibt sich zudem daraus, dass sich bei den hafniumkatalysierten Polymerisationsreaktionen der allgegenwärtige Trend zeigt, dass deutlich höhere Polymermolmassen („Hafnium-Effekt“)<sup>[6]</sup> und Comonomerinsertionsraten erhalten werden.<sup>[7]</sup> Es wurde postuliert, dass sowohl die niedrigeren Aktivitäten der Hafnium-Komplexe als auch die höheren Molmassen der Polymere auf die stärkere Metall-Kohlenstoffbindung ( $\text{Hf-C} > \text{Zr-C}$ ) zurückgeführt werden können, die auf der einen Seite die Insertionsbarriere (Ethen-Insertion in die  $M\text{-C}$ -Bindung) erhöhen, aber auf der anderen Seite Kettenabbruchreaktionen stärker inhibieren.<sup>[8]</sup> Arbeiten von RIEGER<sup>[6]</sup> zeigen, dass bei Aktivierung von dimethylsubstituierten Hafnocenen mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  sehr hohe Polymerisationsaktivitäten erhalten werden, die denen von entsprechenden Zirkonocen-Derivaten sehr nahe kommen. In einer Publikation aus dem Jahr 2009 mit dem Titel „*Hafnocenes and MAO: Beware of Trimethylaluminium*“ wird dieser Trend bestätigt.<sup>[9]</sup> Die Hinweise verdichten sich, dass die niedrigere Aktivität von Hafnocen-Derivaten keine intrinsische Eigenschaft des Metallzentrums darstellt, sondern vielmehr auf eine ineffiziente Aktivierung der Chlorido- oder Methyl-Vorläufer mit MAO zurückzuführen ist. Mehrere aktuelle Publikationen, die sich mit dem Einfluss des Cokatalysators<sup>[10]</sup> und des Liganddesigns<sup>[11]</sup> auf die hafnocenkatalysierte Polymerisation beschäftigen, dokumentieren ein hohes Interesse daran, die vorteilhaften Eigenschaften von hafniumbasierten Polymerisationskatalysatoren zukünftig für die industrielle Herstellung von hochmolekularen Polymeren zu nutzen.<sup>[12]</sup> Industrielles Interesse besitzt Hafnium zudem aufgrund seiner besonderen Eignung als Polymerisationskatalysator in koordinativen Kettentransfer-Polymerisationen.<sup>[13]</sup> So arbeitet z. B. DOW CHEMICAL an dem technischen Einsatz eines Hafnium-Komplexes in der koordinativen Kettentransfer-Polymerisation zur Bildung von Diblock-Copolymeren.<sup>[14]</sup> Neben diesen eher konventionellen Einsatzgebieten wird Hafnium zudem als ein sehr aussichtsreicher Kandidat für die potentielle Katalyse von  $\text{N}_2$ -<sup>[15]</sup> und  $\text{CH}$ -Aktivierungen<sup>[16]</sup> gehandelt.<sup>[17]</sup>

## 2 Hafnium vs. Zirkonium – subtile Unterschiede

Die Ähnlichkeit zwischen Zirkonium und Hafnium hinsichtlich der meisten ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften wird von keinem anderen Paar homologer Elemente im Periodensystem übertroffen<sup>[18]</sup> und ist begründet in der Lanthanoidenkontraktion, die zu einer Angleichung der Ionen- ( $\text{Zr(IV)} = 0.84 \text{ \AA}$ ,  $\text{Hf(IV)} = 0.83 \text{ \AA}$  für  $\text{KZ} = 8$ )<sup>[19]</sup> und Kovalenzradien ( $\text{Zr} = 1.45 \text{ \AA}$ ,  $\text{Hf} = 1.44 \text{ \AA}$ ) führt.<sup>[18a]</sup> Der thematische Schwerpunkt soll an dieser Stelle auf der Beschreibung einiger wesentlicher Unterschiede liegen, welche die Bindungsverhältnisse, den Molekülaufbau und die Reaktivität von Metallverbindungen in der Oxidationsstufe +4 betreffen.

Einer der wichtigsten Unterschiede betrifft die „Metall-Ligand-Bindungsstärken“, die naturgemäß bei den Übergangsmetallen, aufgrund der besseren Orbitalüberlappung der d-Orbitale mit Ligandorbitalen, tendenziell in der Reihe  $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$  innerhalb der Gruppen von oben nach unten ansteigt.<sup>[20]</sup> In nahezu allen Hafniumverbindungen sind die Abstände zu den Haftatomen der jeweils gebundenen Einheiten um etwa  $0.01\text{--}0.02 \text{ \AA}$  kleiner als in den analog aufgebauten Zirkoniumverbindungen.<sup>[21]</sup> Zugleich sind die gefundenen Bindungsdissoziationsenthalpien generell um etwa 5-10% höher.<sup>[22]</sup>

In überwiegend ionisch aufgebauten Zr-/Hf-Verbindungen zeigt Hf(IV) in Konsistenz mit einer etwas geringeren Elektronegativität auf der Skala nach PAULING ( $\text{Zr: } 1.33$ ,  $\text{Hf: } 1.3$ )<sup>[23]</sup> relativ zu Zirkonium einen höheren ionischen Bindungsanteil, woraus stabilere Kristallgitter resultieren.<sup>[24]</sup> Halogenidverbindungen beider Elemente werden als harte LEWIS-Säuren klassifiziert,<sup>[25]</sup> wobei die entsprechenden Hafniumverbindungen einen „weicheeren“ Charakter haben.<sup>[26]</sup> Unter dem Aspekt des stärker ionischen Bindungsanteils des Hafniums in Verbindungen mit „harten“ Anionen mag die höhere „Weichheit“ des Hafniums suspekt erscheinen, lässt sich aber auf Basis relativistischer Effekte interpretieren (vgl.  $\text{Ti}^{3+}$  ist „weicher“ als  $\text{Ti}^+$ ).<sup>[27]</sup> Relativistische Effekte bewirken eine Kontraktion der s- und p-Orbitale sowie eine Expansion der d- und f-Orbitale.<sup>[28]</sup> Die diffuseren d-Orbitale indes führen zu einer effektiveren Orbitalüberlappung mit „weichen“ LEWIS-Basen. Das energetisch höher liegende d-Orbital spiegelt sich auch in dem deutlich niedrigeren Standardreduktionspotential des Hafniums wieder:  $\text{Zr(IV): } -1.55$ ,  $\text{Hf(IV): } -1.70$ .<sup>[29]</sup>

Ein weiterer Unterschied, der z. B. in Zirconocen- und Hafnocenfragmenten gefunden wird, betrifft die Neigung des Hafniums bei der Koordination eines  $\sigma/\pi$ -Donors einen stärkeren  $\sigma$ -Bindungsanteil zu beanspruchen.<sup>[30]</sup> Ein anschauliches Beispiel findet sich in den Strukturmotiven der Cyclopentadienyl-Verbindungen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{MCl}]$  ( $\text{M} = \text{Zr, Hf}$ ). In der Struktur der entsprechenden Zirkoniumverbindung koordinieren drei  $\eta^5$ -gebundene Cp-Ringe an das Metallzentrum, in dem Hafnium-Derivat hingegen ist einer der drei Cp-Einheiten in einem  $\eta^1$ -Koordinationsmodus gebunden. In DFT-Studien wurde gefunden, dass auch diese Bindungspräferenz des Hafniums auf die Destabilisierung der 5d-Orbitale infolge relativistischer Effekte zurückzuführen ist.<sup>[31]</sup> Diese führen dazu, dass die Wechselwirkung mit  $\pi_2$ -Orbitalen des Cp-Ligandensets energetisch nicht mehr so stark favorisiert ist.

Die chemische Reaktivität von Hafniumverbindungen ist in Einklang mit den kürzeren „Metall-Ligand-Bindungsabständen“ und den höheren „Metall-Ligand-Bindungsstärken“ generell i. d. R. etwas geringer als die der entsprechenden Zirkoniumverbindungen.<sup>[32]</sup> Die Reaktivitätsunterschiede werden von MARSCHNER<sup>[17a]</sup> wie folgt beschrieben: „Vergleicht man die Chemie von Hafnium und Zirkonium, so scheint das schwerere Hafnium...auf träge Art und Weise das Zirkonium nachzuahmen.“ Konkrete Beispiele zu Reaktivitätsunterschieden z. B. bei Metallierungsreaktionen finden sich im Kapitel 4.

### 3 CGCs des Hafniums

Noch deutlich ausgeprägter als bei den Metallocen-Derivaten ist die Dominanz der Metalle Zirkonium und vor allem Titan bei der Substanzklasse der CGCs anzusehen. Dies wird z. B. darin dokumentiert, dass sich in dem 2006 publizierten Übersichtsartikel von BRAUNSCHWEIG und BREITLING<sup>[33]</sup> nur sehr wenige Verweise auf die Darstellung von CGCs des Hafniums beziehen und keine einzige hafniumkatalysierte Reaktion beschrieben wird. In den Patenten von STEVENS *et al.*<sup>[34]</sup> und CANICH<sup>[35]</sup> werden CGCs des Hafniums nur am Rande erwähnt.

Im folgenden Abschnitt sollen die wenigen literaturbekannten CGCs des Hafniums mit Schwerpunkt auf der Darstellungsweise und Anwendung in der Polymerisationskatalyse beschrieben werden. Dabei werden auch Komplexe berücksichtigt, die über eine verlängerte *ansa*-Funktion mit  $\geq 2$  Atomen in der Brückenfunktion verfügen und somit aufgrund der fehlenden Chelatspannung im engeren Sinne nicht als „*constraint geometry complexes*“ zu bezeichnen sind.

1993 wurde von TEUBEN und Mitarbeitern<sup>[36]</sup> über die Darstellung des Cyclopentadienyl-ethylenamino-Komplexes **1** berichtet (Abbildung 1). Die Synthese dieses Komplexes mit C2-*ansa*-Funktion gelang über den Weg der Amineliminierung ( $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ , RT), wobei die homoleptischen Amide  $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) gegenüber dem protonierten Liganden in etwa die gleiche Reaktivität aufwiesen. DIAS *et al.* berichteten 1996 über die Darstellung und kristallographische Charakterisierung des Fluorenylsilylamido-Komplexes **2**.<sup>[37]</sup> Als Syntheseroute wurde die klassische Salmetathese gewählt, wobei das Lithiumsalz des Liganden in  $\text{Et}_2\text{O}$  mit  $\text{HfCl}_4$  umgesetzt wurde. Von OKUDA *et al.* wurde 1997 schließlich die Synthese des CGCs **3** mit klassischen CpSiN-Ligandmotiv *via* Salzmetathese beschrieben.<sup>[38]</sup>

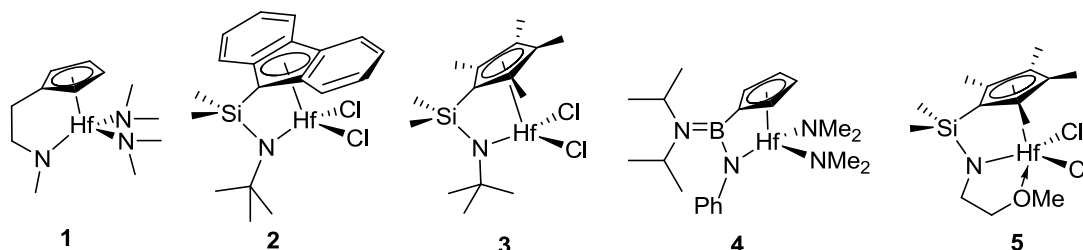
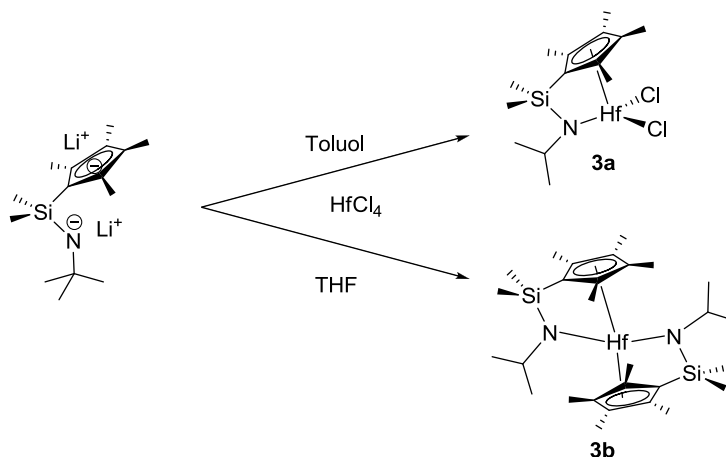


Abbildung 1: Übersicht über in der Literatur beschriebene CGCs mit Hafnium als Zentralmetall.



Bei dem Versuch die entsprechende Verbindung mit stickstoffgebundener *iso*-Propyl-Gruppe unter denselben Reaktionsbedingungen herzustellen (THF,  $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}i\text{Pr}) + \text{HfCl}_4$ ) wurde hingegen die *spiro*-Verbindung **3b** (Schema 1) als Reaktionsprodukt isoliert. Interessanterweise konnte die Selektivität dieser Umsetzung durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel wieder in Richtung der Bildung des CGCs **3a** verschoben werden. Es wird postuliert, dass dieser Effekt auf eine niedrigere Konzentration an gelöstem Lithiumsalz  $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}i\text{Pr})$  zurückgeführt werden kann.



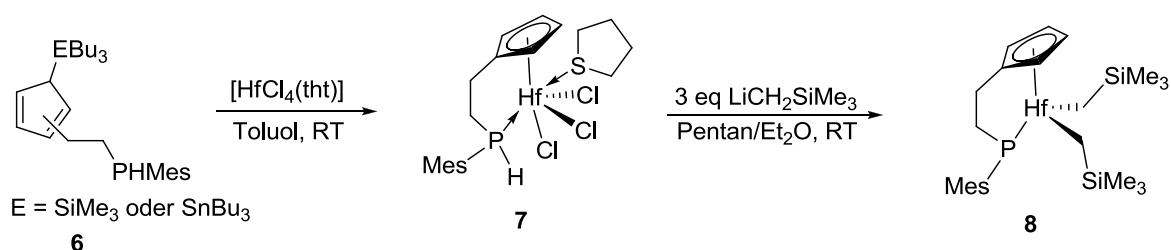
**Schema 1:** Darstellung der Komplexe **3a** und **3b** via Salzmetathese.

Diese Befunde zeigen, dass das Ausmaß der Bildung von Metallocen-Spezies sehr stark vom stickstoffgebundenen Substituenten und dem Lösungsmittel abhängt. Die zu **3** analoge Verbindung mit unsubstituierter Cp-Einheit  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}i\text{Bu})\text{HfCl}_2]$  konnte hingegen von ALT *et al.* problemlos über die klassische Salzmetatheseroute dargestellt werden ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{HfCl}_4 + \text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}i\text{Bu})$ ).<sup>[39]</sup> Die Cp-Einheit scheint demnach keinen so ausgeprägten Einfluss auf das Verhältnis der CGC/Metallocen-Bildung zu haben. Ethen-Polymerisationsversuche, die mit den Komplexen  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}i\text{Bu})\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) und MAO als Cokatalysator durchgeführt wurden, zeigten drastische Aktivitätsunterschiede, wobei die Aktivität in der Reihe  $\text{Hf} < \text{Zr} < \text{Ti}$  anstieg.

JUVASTE *et al.*<sup>[40]</sup> gelang die Darstellung eines heterogenen CGCs des Hafniums über eine Amineliminierungsreaktion von  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  mit einem auf einer Siliziumdioxid-Oberfläche immobilisierten *ansa*-Cyclopentadienylsilylamino-Liganden. Der immobilisierte Katalysator zeigte allerdings schlechte Aktivitäten in der Polymerisationskatalyse (MAO als Cokatalysator).

Mit dem Komplex **4** (Abbildung 1) wurden die CGCs des Hafniums durch einen borverbrückten Vertreter erweitert.<sup>[41]</sup> Für die Umsetzung des protonierten Liganden mit  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  waren allerdings sehr harsche Reaktionsbedingungen nötig (siedendes Toluol). OKUDA und Mitarbeitern gelang die Synthese des CGCs **5**, mit zusätzlicher Methylether-Ligandfunktion *via* Salzmetathese unter Einsatz von  $[\text{HfCl}_4(\text{thf})_2]$  als Hafnium-Vorläufer.<sup>[42]</sup> Von der hemilabilen Ligandfunktion wurde eine zusätzliche Stabilisierung kationischer Spezies erhofft. Aufbauend auf der gleichen Überlegung wurde der zu **3** analoge aufgebaute Komplex  $[(3\text{-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si})\text{C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_2\text{N}i\text{Bu})\text{HfCl}_2]$  dargestellt, der an der

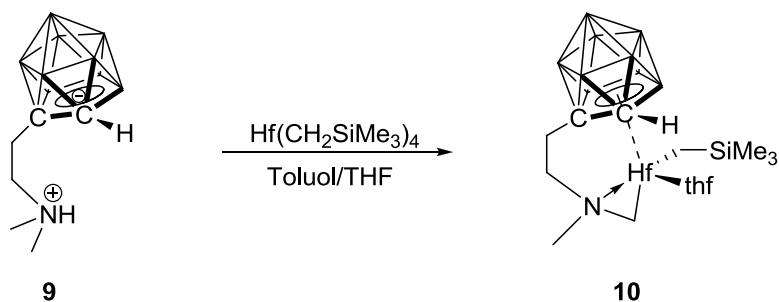
monosubstituierten Cp-Einheit in 3-Position mit einer Allylsilyl-Gruppe ausgestattet ist.<sup>[43]</sup> Eine Methode zur Darstellung von CGCs, die in ähnlicher Form bereits bei der Darstellung entsprechender Titan-Komplexe Erwähnung fand, ist die in Schema 2 dargestellte Cp-Transfer-Reaktion von **6** nach **7**, wobei sich Cyclopentadienylsilane und -stannane als effektive Reagenzien etabliert haben.<sup>[44]</sup> Bei der versuchten Cp-Transfer-Reaktion *via* Umsetzung von **6** mit  $[\text{HfCl}_4(\text{thf})_2]$  wurde ein unselektiver Reaktionsverlauf beobachtet, weswegen in diesem Fall auf das Thiophen-Derivat  $[\text{HfCl}_4(\text{tht})_2]$  ausgewichen wurde.<sup>[45]</sup> Damit gelangen beide Reaktionen ( $\text{E} = \text{SiMe}_3$  oder  $\text{SnBu}_3$ ) bei RT, wobei der Cyclopentadienylphosphino-Komplex **7** erhalten wurde. Diese Reaktion ist ein schönes Anwendungsbeispiel für das Symbiose-Konzept nach JØRGENSEN.<sup>[46]</sup> Durch die Verwendung der Thiophen-Liganden, die über ein „weiches“ Schwefelatom an das relativ „harte“ Hafniumatom gebunden sind, wurde die Partialladung am Hafniumatom effektiv reduziert und ein „weicherer“ Metallzentrum generiert. Bei der Umsetzung mit **6** war nun die Reaktion mit den „weichen“ Ligandfunktionen stärker begünstigt, und es konnte somit ein selektiver Reaktionsverlauf beobachtet werden.



**Schema 2:** Darstellung eines verlinkten Cyclopentadienylphosphido-Komplexes *via* Cp-Transfer-Reaktionen.

Durch Alkylierung und Deprotonierung mit  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  konnte schließlich der Cyclopentadienylphosphido-Komplex **8** dargestellt werden.<sup>[47]</sup>

Der einzige literaturbekannte Fall bei dem ein Hafniumalkyl zur Darstellung von CGCs verwendet wurde, ist in Schema 3 dargestellt. Dabei wurde das Zwitterion 7-Me<sub>2</sub>N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> **9** in Toluol mit  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  umgesetzt.<sup>[48]</sup> Als Reaktionsprodukt wurde allerdings nicht das erwartete Metallierungsprodukt gebildet. Statt dessen wurde mit **10** ( $[(\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-7-MeNCH}_2\text{CH}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})]$ ) das Produkt einer zusätzlichen CH-Aktivierungsreaktion erhalten. In einem Vergleichsexperiment wurde bei der Umsetzung von 7-Me<sub>2</sub>N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> mit dem homoleptischen Benzylzirkoniumvorläufer  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  das homologe Reaktionsprodukt erhalten.



**Schema 3:** Darstellung eines CGCs des Hafniums *via* Alkaneliminierung und unerwartete CH-Aktivierungsreaktion.

An anderer Stelle wurde von der versuchten Darstellung eines CGCs des Hafniums auf Basis eines Dimethylaminocarboranyl-Liganden mit einer C<sub>1</sub>-Brücke *via* Salzmetathese berichtet.<sup>[49]</sup> Bei der Verwendung des Dilithiumsalzes als Edukt wurde allerdings selektiv die entsprechende *spiro*-Verbindung erhalten.

In einer kürzlich publizierten Dissertation wurden die Polymerisationseigenschaften der klassischen CpSiN-Komplexe [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NHtBu)MCl<sub>2</sub>] (mit M = Zr, Hf) intensiven Vergleichsstudien unterzogen. Als Kokatalysator wurde dabei anstelle von MAO eine Kombination aus [Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>]/TIBA verwendet.<sup>[3]</sup> Trotz der Tatsache, dass der CGC auf Zirkoniumbasis etwa 5-7fach höhere Aktivitäten bei der Ethen-Polymerisation zeigte, wurden bei Verwendung des Hafnium-Komplexes mit Aktivitäten im Bereich von etwa 1000 g/mmol·h·bar ebenfalls sehr hohe Werte erhalten. Vorteile der hafniumbasierten Katalyse lagen in der Bildung von ultrahochmolekularem Polyethylen und dem hohen Maß an Variabilität bei Comonomerinsertionsreaktionen. So gelang z. B. die Bildung von langkettenverzweigten Copolymeren oder Polymeren mit alternierenden Ethen-Norbornen-Sequenzen.

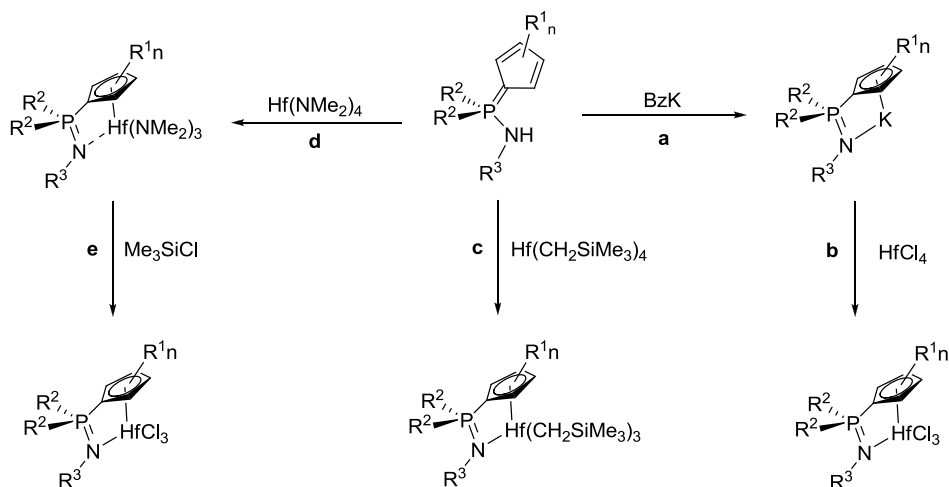
Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für die Darstellung von CGCs des Hafniums zwei Syntheserouten etabliert wurden: die Salzmetathese mit HfCl<sub>4</sub> oder [HfCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] sowie die Amineliminierung mit Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei immer ähnlich gewählt wie für die Darstellung der entsprechenden Zirkoniumverbindung, wobei die Selektivitäten der Reaktionsabläufe ebenfalls meist in etwa gleich waren. Die Amineliminierungen verliefen hochselektiv und i. d. R. annähernd quantitativ, während bei den Salzmetathesen häufig *spiro*-Verbindungen erhalten wurden. Alkaneliminierungen und Cp-Transferreaktionen wurden nur in Einzelfällen angewandt, womit kein ausreichender Erfahrungsschatz zur Verfügung steht um deren Eignung zur Darstellung von CGCs des Hafniums abschließend zu bewerten.

## 4 Aufgabenstellung

CGCs des Hafniums sind im Vergleich zu der Vielzahl an entsprechenden Komplexen der anderen beiden Homologen der 4. Gruppe eine nur wenig erforschte Substanzklasse. Die standardmäßige Verwendung von MAO als Kokatalysator für Anwendungen in der Polymerisationskatalyse könnte in diesem Fall einen wichtigen Hinderungsgrund dargestellt haben, dass das katalytische Potential von Hafniumverbindungen in diesem industriell äußerst relevanten Anwendungsgebiet bisher unterschätzt worden ist. Nachdem im Rahmen dieser Doktorarbeit der synthetische Zugang zu CpPN-Komplexen des Zirkoniums über verschiedene Syntheserouten evaluiert wurde, sollten die Erfahrungen nun dazu verwendet werden, um entsprechende Komplexe des Hafniums darzustellen und sie hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften und Reaktivitätsmuster zu untersuchen.

## 5 CpPN-Komplexe des Hafniums

### 5.1 Synthesestrategien



**Schema 4:** Synthesestrategien zur Darstellung von CpPN-CGCs des Hafniums.

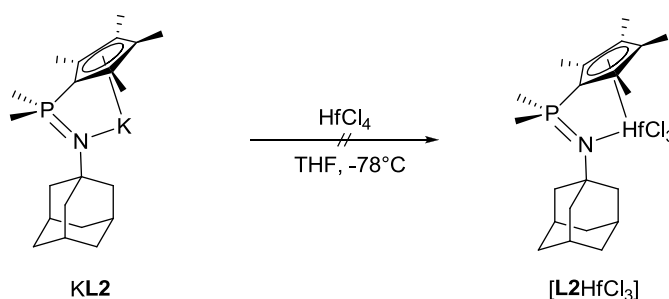
In Schema 4 sind mögliche Syntheserouten zur Darstellung von CpPN-CGCs des Hafniums dargestellt. Die Umsetzung von CpPN-Liganden mit BzK (**a**) führt zum entsprechenden Kaliumsalz des Liganden, welches als Edukt für Salzmetathesereaktionen (**b**) eingesetzt werden kann. Trotz der geringen Erfahrungswerte in der Darstellung von CGCs des Hafniums *via* Alkaneliminierung sollte diese Syntheseroute eruiert werden, da in der homologen Zirkoniumchemie Umsetzungen mit homoleptischen *Neosilylen* sehr erfolgreich in der Synthese von CpPN-Komplexen angewandt wurden. Besonders hohe Erfolgsaussichten wurden der in der CpPN-Zirkoniumchemie etablierten Reaktionssequenz aus Amineliminierung (**d**) und anschließender Desaminierung (**e**) unter Bildung der entsprechenden Chlorido-Spezies zugeschrieben.

### 5.2 Salzmetathesereaktionen

Salzmetathesereaktionen waren Anfang der 90er Jahre die Standardsynthesemethode zur Darstellung von CGCs und werden auch heute noch sehr häufig eingesetzt. Betreff der Selektivität kann die Methode jedoch i. d. R. nicht mit Amineliminierungsreaktionen konkurrieren. Es wurde sehr häufig davon berichtet, dass als Nebenprodukte oder sogar als Hauptprodukte *spirozyklische* Metallocenderivate<sup>[50]</sup> oder *at*-Komplexe<sup>[51]</sup> erhalten wurden. Bei der versuchten Darstellung von CpPN-Komplexen des Zirkonium über salzmetathetische Umsetzungen wurde als Nebenreaktion besonders häufig *at*-Komplexbildung beobachtet (siehe CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 3). Um die Gefahr solcher Nebenreaktionen zu minimieren, wurde mit **KL2**\* ein sterisch anspruchsvolles Ligandensystem für erste Testreaktionen verwendet.

\* **L2** =  $C_5Me_4PMe_2NAd$ .

Die durchgeführte Reaktion ist in Schema 5 skizziert. Als Lösungsmittel wurde in Anlehnung an die von NEUWALD erfolgreich durchgeführten Salzmetathesereaktionen zur Darstellung von CpPN-Chrom-Komplexen THF gewählt.<sup>[52]</sup> Zudem gewährleistet THF als Solvens durch die *in situ* Überführung von  $\text{HfCl}_4$  in das THF-lösliche Addukt  $[\text{HfCl}_4(\text{thf})_2]$  eine homogene Reaktionsführung.



**Schema 5:** Versuchte Darstellung eines CpPN-Hafnium-Komplexes *via* Salzmetathese.

Eine definierte Menge THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgelegt und Hafniumtetrachlorid ( $\text{HfCl}_4$ ) als Feststoff langsam zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 1 h gerührt, um vollständigen Umsatz zum THF-Addukt zu gewährleisten. Danach wurde das Kaliumsalz des Liganden **L2**\* als Feststoff zu dieser Lösung zugegeben. Nach der Abtrennung des entstandenen Kaliumchlorids wurde die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei wurden zwei Signale bei  $\delta_{\text{P}} = 24.1$  (59%) und  $42.9$  (41%) ppm detektiert. Das hochfeldverschobenere Signal liegt, gemäß Vergleichsdaten von Trichlorido-CpPN-Zirkonium-Komplexen, in dem Verschiebungsbereich, in welchem mit der Zielverbindung gerechnet werden konnte ( $\delta_{\text{P}} = 17.2\text{--}25.7$  ppm; siehe CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 7.3). Das andere Signal wäre sowohl für einen metallocenartigen Komplex  $[(\text{L2})_2\text{HfCl}_2]$  ( $\delta_{\text{P}} = -9.2$  bis  $-13.3$  ppm; siehe CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 4.1.1) als auch für einen einfachen *at*-Komplex des Typs  $\text{K}[\text{L2HfCl}_4]$  deutlich zuweit tieffeldverschoben. Versuche eine der beiden Komponenten zu isolieren scheiterten an zu ähnlichem Löslichkeitsverhalten. So waren beide Verbindungen schwerlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, aber gut löslich in polaren wie THF. Aufgrund der hohen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung und dem beobachteten Löslichkeitsverhalten wird vermutet, dass *at*-Komplexe des Typs  $[(\text{L2-H})\text{HfCl}_3][\text{HfCl}_4(\text{thf})]$  oder  $(\text{L2-H}_2)[\text{HfCl}_6]$  gebildet wurden, wie sie beispielsweise für Zirkonium (siehe Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 3) und Titan (siehe Abschnitt CpPN-Komplexe des Titans, Kapitel 4) isoliert werden konnten.

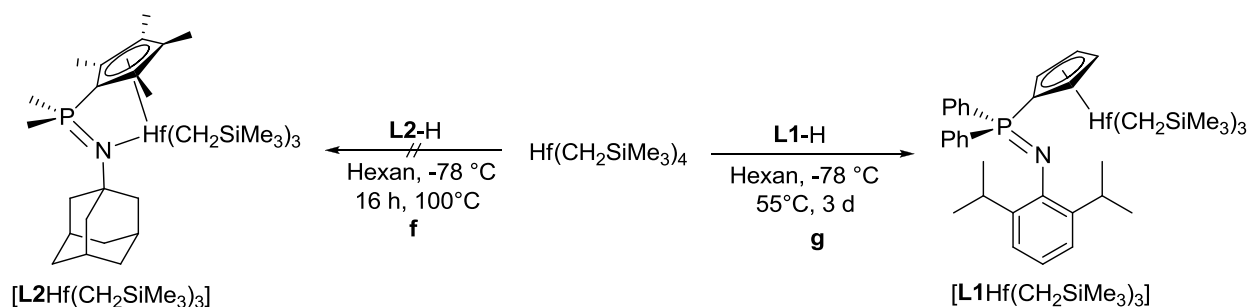
### 5.3 CpPN-Komplexe *via* Alkaneliminierung

Der Standardpräkursor für Metallierungsreaktionen *via* Alkaneliminierung ist in der Hafniumchemie, wie auch bei seinen beiden Homologen Titan und Zirkonium, das homoleptische Benzyl  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ .<sup>[53]</sup> Hingegen sind nur sehr wenige Umsetzungen mit dem homoleptischen Neosilyl  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  in der Literatur beschrieben wurden.<sup>[54]</sup> Bei der

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Darstellung von Alkyl-CpPN-Zirkonium-Komplexen (siehe Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 4) wurde beobachtet, dass der *Neosilyl*-Vorläufer  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  unter deutlich milderen Bedingungen mit CpPN-Liganden umgesetzt werden konnte als die homoleptische Benzylverbindung. Da mit einer ähnlichen Reaktivität der Hafnium-Präkursoren bei den Umsetzungen mit CpPN-Liganden gerechnet wurde, lag es nahe, auch hierfür die entsprechenden *Neosilyl*e einzusetzen. Die homoleptische *Neosilyl*verbindung des Hafniums hat gegenüber dem entsprechenden Zirkonium-Derivat zudem den Vorteil einer deutlich höheren thermischen Stabilität (Halbwertszeit<sup>[55]</sup> bei 90°C: 350 h; vgl. für  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ , 80°C: 65 h).<sup>[56]</sup> Außerdem ist literaturbekannt, dass Hafniumalkyle im Allgemeinen LEWIS-acider als entsprechende Zirkoniumalkyle sind, wodurch ein Mechanismus der über einen Präkoordinationsschritt verläuft, begünstigt sein könnte (siehe Abschnitt CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 4.2.3).<sup>[57]</sup>

Bei einer ersten Testreaktion wurde der sterisch anspruchsvollere Ligand **L2-H**\* in Hexan bei -78°C mit  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  umgesetzt (Schema 6, **f**). Dazu wurde der Hafnium-Präkursor  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  in Hexan vorgelegt und bei -78°C der Ligand **L2-H** als Feststoff zugegeben. Nach dem Aufwärmen auf RT und anschließendem 16-stündigem Rühren wurde überraschenderweise <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch festgestellt, dass keine Umsetzung des eingesetzten CpPN-Liganden stattgefunden hatte. Aus diesem Grund wurde die Reaktionstemperatur auf 100°C erhöht und 16 h bei dieser Temperatur gehalten. Die anschließende <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung indizierte einen unselektiven Reaktionsverlauf. Daraufhin wurde in Reaktionen mit dem deutlich acideren Ligandensystem **L1-H** investiert (Schema 6, **g**).

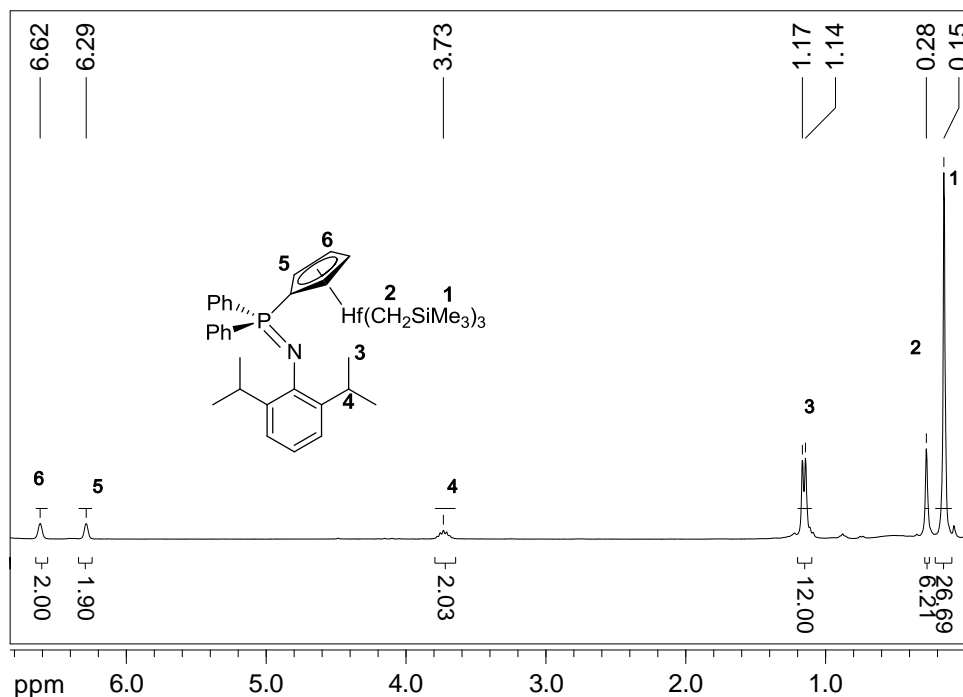


**Schema 6:** Darstellung von CpPN-Hafnium-Komplexen *via* Alkaneliminierung.

Dazu wurde der Ligand **L1-H** in Hexan suspendiert und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde die äquivalente Stoffmenge an  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Nach dieser Zeit waren immernoch große Mengen eines gelben Feststoffs zu erkennen, der NMR-spektroskopisch als nicht umgesetzter Ligand **L1-H** identifiziert wurde. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 55°C erhöht und bei dieser Temperatur für 3 d gerührt. Selbst nach dieser langen Reaktionszeit war der Ligand **L1-H** nicht vollständig umgesetzt. Aufgrund der bereits erwähnten hohen thermischen Stabilität des Hafniumpräkursors kann davon ausgegangen werden, dass die unvollständige Umsetzung nach dieser Zeit zum überwiegenden Teil auf die mangelnde Reaktivität von

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

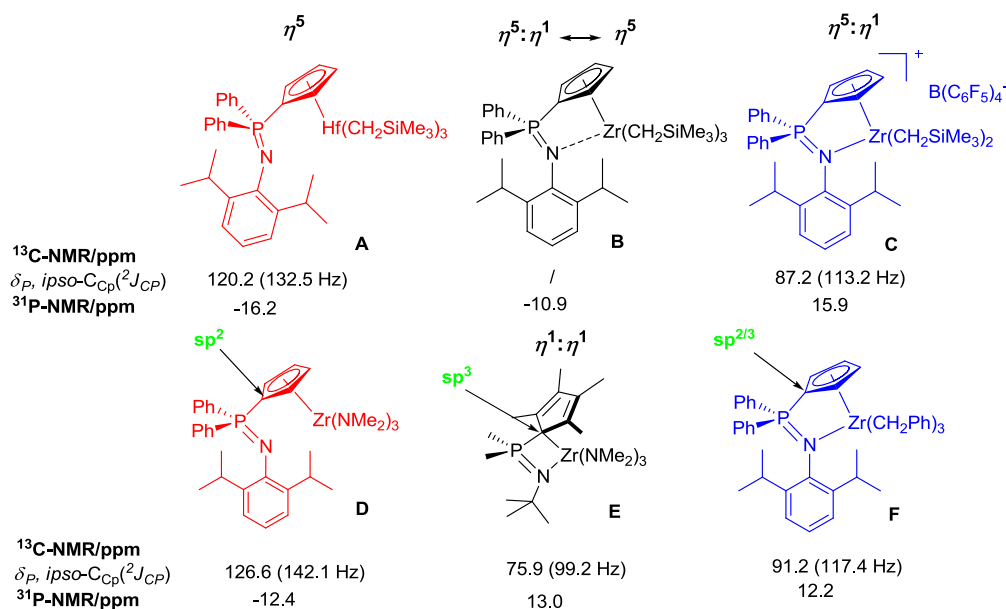
$\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  zurückzuführen ist. Restliche Mengen des hexanunlöslichen Liganden **L1**-H wurden abfiltriert. In dem Filtrat konnte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = -16.2$  ppm detektiert werden ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Die chemische Verschiebung des Reaktionsproduktes gab somit bereits starke Hinweise auf die selektive Bildung einer Trineosilyl-CpPN-Spezies (vgl.  $\delta_{\text{P}} = -10.9$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Nach Aufreinigung der Substanz durch einmaliges Umkristallisieren aus Hexan, konnte die Verbindung  $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  isoliert und zweifelsfrei charakterisiert werden. Eine Darstellung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Verbindung findet sich in Abbildung 2.



**Abbildung 2:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung  $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .

Die gefundenen Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen auf die zu erwartende  $C_s$ -Symmetrie der Molekülstruktur hin. So wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für die Methylen-Protonen bei  $\delta_{\text{H}} = 0.29$  ppm (Integral 6) und 2 Signale für die  $\text{H}_{\text{Cp}}$ -Protonen bei  $\delta_{\text{H}} = 6.30$  und  $6.62$  ppm (je Integral 2) gefunden. Für die  $\text{Me}_2\text{CH}_{\text{Dip}}$ -Protonen wird ein Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 1.17$  ppm detektiert, was ein klares Indiz für eine freie Rotation um die  $\text{N}-\text{C}_{\text{Ar}}$ -Achse darstellt. Aussagekräftige Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden für die Methylenkohlenstoffatome bei  $\delta_{\text{C}} = 72.8$  ppm und für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome bei  $\delta_{\text{C}} = 114.1$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ),  $116.4$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) und  $120.2$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 132.5$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm erhalten. Das Signal für das Methylenkohlenstoffatome ist im Vergleich zur Resonanz der entsprechenden Zirkoniumverbindung  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\delta_{\text{C}} = 66.6$  ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben, was auf die stärkere Metall-Kohlenstoffbindung zurückgeführt wird, die den carbanionischen Charakter des Methylen-Kohlenstoffatoms verringert. Dieser Effekt wurde bereits bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der eingesetzten Edukte beobachtet (siehe Experimenteller Teil). Das Signal, aus welchem die meisten Informationen über den strukturellen Aufbau gewonnen werden können, ist die Resonanz für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom. Da keine kristallographische Charakterisierung der Verbindung durchgeführt wurde, soll dieser Aspekt an dieser Stelle näher beleuchtet

werden. In Abbildung 3 finden sich verschiedene CpPN-Komplexe des Zirkoniums mit dem Liganden **L1**,\* die sich im Koordinationsmodus des CpPN-Ligandensystems unterscheiden. Der Komplex mit der strukturell größten Verwandtschaft zu der Hafniumverbindung **A** ist zweifelsfrei die Trineosilyl-Spezies **B** (Abbildung 3, schwarz), welcher bei RT zu größerem Anteil in der offenen Halbsandwich-Form vorliegt. Aufgrund der Dynamik, die im Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums (Kapitel 8.1) beschrieben wurde und die zu einer auf der NMR-Zeitskala schnellen, dynamischen Isomerisierung zwischen einer  $\eta^5:\eta^1$ - und einer  $\eta^5$ -Koordination des CpPN-Liganden führt, konnte bisher noch in keinem einzigen Fall die Resonanz für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatom im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gefunden werden. Dies ist auf eine weitere Schwächung<sup>[58]</sup> der Signalintensität der Resonanz des quartären Kohlenstoffatoms mit starker <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplung durch die Moleküldynamik zurückzuführen. Mit den Spezies **C** und **F** (Abbildung 3, blau) werden zwei Alkyl-Verbindungen aufgeführt, in denen das Metallzentrum über eine rigide  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination vom CpPN-Liganden koordiniert ist.



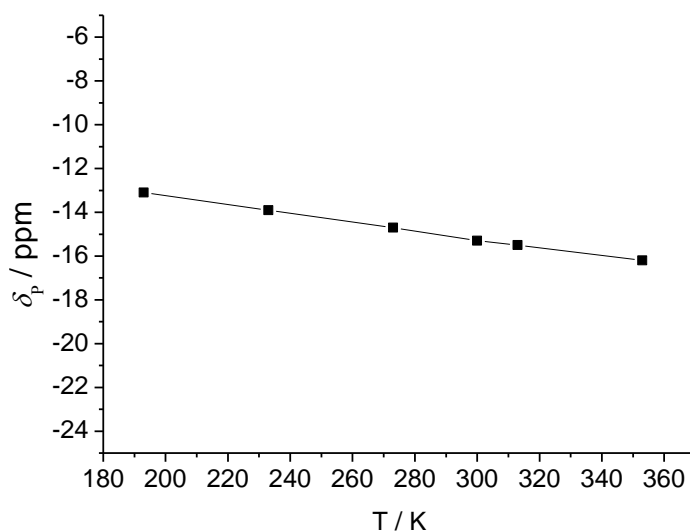
**Abbildung 3:** Zuordnung des Koordinationsmodus über <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung und <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplungskonstante des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atoms sowie der <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung.

Die chemischen Verschiebungen für die *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatome liegen bei diesen beiden Komplexen im Bereich zwischen 87.2-91.2 ppm und die <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplungskonstanten zwischen 113.2-117.4 Hz. Da kein Referenzkomplex des Liganden **L1** mit  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination existiert, wurden der Vollständigkeit halber die entsprechenden Werte des Komplexes **E** angegeben. Bei diesem Koordinationsmodus wird sowohl ein kleinerer Verschiebungswert für die Resonanz des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatom (75.9 ppm) als auch eine kleinere <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplungskonstante (99.2 Hz) erhalten. Ein weiterer Koordinationsmodus, der zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, findet sich für die Amido-Spezies **D**, in der eine  $\eta^5$ -Koordination des CpPN-Liganden an das Metallzentrum zu einem stark tieffeldverschobenem Signal für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom (126.6 ppm) und einer sehr großen <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>-

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd.



Kopplungskonstante führt (142.1 Hz). Die unterschiedlichen Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Koordinationsmodus sind eine Konsequenz der zunehmenden  $sp^3$ -Hybridisierung des *ipso*- $C_{Cp}$ -Atoms in Richtung:  $\eta^5 \rightarrow \eta^5:\eta^1 \rightarrow \eta^1:\eta^1$ . Die zunehmende  $sp^3$ -Hybridisierung folgt wiederum beim Übergang von einer  $\eta^5$ - zu einer  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination aus der Chelatspannung, die zu einer Verkippung der Cp-Einheit führt. Hingegen ist die  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination als Sonderfall zu deklarieren, da das *ipso*- $C_p$ -Kohlenstoffatom in Folge des speziellen Koordinationsmodus  $sp^3$ -Charakter besitzt, während im "Cp-Fragment" ein butadienanalages System existiert. Die Aussagen, die sich aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen gewinnen lassen, belaufen sich im Wesentlichen auf einer Unterscheidung zwischen geschlossenen CGCs (12.2-15.9 ppm) und offenen Halbsandwich-Komplexen (-12.6 bis -16.2 ppm). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des Komplexes **A** liegt bei RT mit -16.2 ppm im gleichen Bereich wie die Werte für die Alkyl-Spezies **B** und die Amido-Spezies **D**. Die Werte für die Verschiebung des *ipso*- $C_{Cp}$ -Atoms und die betreffende  $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante zeigen alle Charakteristika eines offenen Halbsandwich-Komplexes und geben keinerlei Hinweise auf das Vorliegen eines Dissoziations-Koordinations-Gleichgewichtes (keine Signalverbreiterung der Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sowie relativ intensives Signal für das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum). Aufgrund der großen zu erwartenden Verwandtschaft zum Komplex **B** (Abbildung 3) wurde in Betracht gezogen, dass Komplex **A** bei niedrigeren Temperaturen zu einem Ringschluss unter Ausbildung eines  $\eta^5:\eta^1$ -koordinierten Metallzentrums neigt.



**Abbildung 4:** Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Alkyl-Spezies  $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $d^8$ -Toluol, 202.3 MHz).

Aus diesem Grund wurden VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen im Bereich zwischen 193-353 K vorgenommen. Die temperaturabhängige Veränderung der chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4 graphisch aufgetragen. Die Veränderung des Verschiebungswertes für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz in diesem Temperaturbereich beläuft sich auf  $\Delta\delta_P = 3.2$  ppm und zeigt somit keine besonders ausgeprägte Temperaturabhängigkeit.<sup>[59]</sup> Bei 193 K beträgt die chemische Verschiebung  $\delta_P = -13.1$  ppm und liegt damit immer noch eindeutig in dem Bereich, der für CpPN-Komplexe erwartet wird, deren Metallzentrum nicht über den Phosphazen-Donor koordiniert ist.<sup>[60]</sup>

In dem Komplex  $[\mathbf{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  wird somit das Hafniumzentrum über einen breiten Temperaturbereich nur in einem  $\eta^5$ -Koordinationsmodus von dem CpPN-Liganden koordiniert, während die entsprechende Verbindung mit Zirkonium als Zentralmetall bereits bei RT einem Koordinations-Dissoziationsgleichgewicht unterliegt und bei 193 K mit einer chemischen Verschiebung von +11.2 ppm überwiegend als CGC präsent ist. Diese Unterschiede waren nicht zu erwarten, lassen sich aber mit der Tendenz des Hafniums erklären, bei gleichen Liganden in manchen Fällen kleinere Koordinationszahlen als entsprechende Zirkonium-Komplexe zu bevorzugen.<sup>[30c]</sup> Durch den kleineren Ionenradius, die im Allgemeinen beobachtete stärkere Cp-Metall-Wechselwirkung<sup>[61]</sup> sowie den etwas weicheren Charakter des Hafniumatoms, scheint eine Koordination des „harten“ Phosphazenen-Donors die auftretende Chelatspannung und den Verlust an Cp-Hf-Bindungsenergie durch eingeschränkte Orbitalüberlappung (Verkippung der Cp-Einheit im CGC) energetisch nicht kompensieren zu können.

Eine anderes unerwartetes Ergebnis der Umsetzungen von CpPN-Liganden mit den homoleptischen Neosilylen  $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) sind die unterschiedlichen Reaktivitäten. Während der Zirkonium-Vorläufer bereits bei RT mit den Liganden **L1-H** und sogar **L2-H** reagiert, findet bei Verwendung von  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  als Präkursor eine Umsetzung mit dem acideren Liganden **L1-H** erst bei 55°C und auch nur sehr langsam statt. Da die homoleptische Neosilylverbindung des Hafniums bislang nur sehr selten eingesetzt wurde, gibt es keine Studie, welche die Reaktivität von Neosilylverbindungen miteinander vergleicht. Hingegen wurde über einen Anstieg der Reaktivität für die entsprechenden homoleptischen Benzylverbindungen in der Reihe  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4 < \text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  berichtet.<sup>[62]</sup> Außerdem existiert eine theoretische Studie, bei der die homoleptischen Methylverbindungen hinsichtlich ihrer Reaktivität verglichen worden sind. Auch in diesem Fall wurde ein Anstieg der Reaktivität in der Reihe  $\text{HfMe}_4 < \text{ZrMe}_4$  vorausgesagt.<sup>[63]</sup>

## 5.4 CpPN-Komplexe *via* Amineliminierung

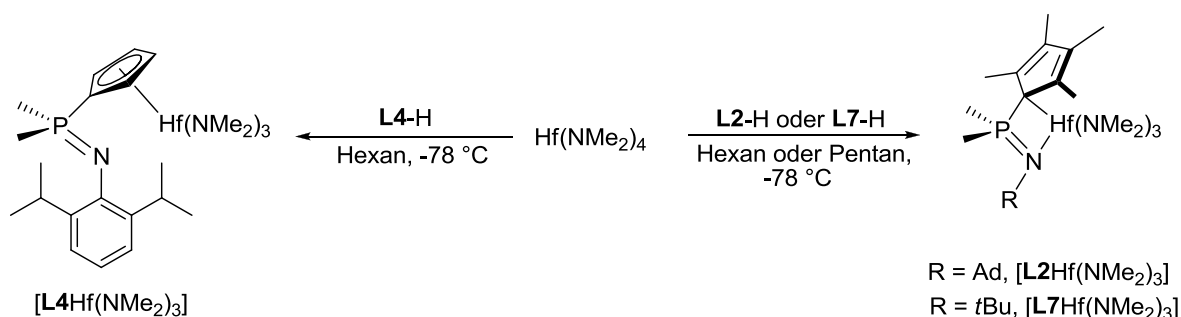
### 5.4.1 Synthese und NMR-Charakterisierung

Amineliminierungsreaktionen, unter Verwendung von  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ , gelten als eine der am erfolgreichsten eingesetzten Synthesestrategien zum Aufbau von CGCs des Hafniums.<sup>[36,41]</sup> Zwar mussten in einigen Fällen harsche Reaktionsbedingungen eingesetzt werden, aber dennoch wurden immer hochselektive Umsätze beobachtet.<sup>[41]</sup> Ebenfalls sehr gut bewährt haben sich Amineliminierungen zum Aufbau von CpPN-Komplexen des Zirkoniums, womit diese Syntheseroute prädestiniert zur Darstellung von CpPN-Hafnium-Komplexen schien.

Bei den Umsetzungen der CpPN-Liganden **L2-H**, **L4-H** und **L7-H** mit  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  bei -78°C und anschließendem 16-stündigem Rühren bei RT (Schema 7) wurden hochselektive Umsätze beobachtet. Mittels den aus der CpPN-Zirkoniumchemie etablierten Aufreinigungsmethoden (Waschen mit Hexan) konnten die entsprechenden Amido-Spezies hochrein mit Ausbeuten zwischen 35-71% erhalten werden.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Die Verbindung  $[\mathbf{L4Hf(NMe_2)_3}]^*$  zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im Einklang mit einer  $\eta^5$ -Koordination des CpPN-Liganden eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = -11.1$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Dieser Koordinationsmodus wird eindeutig durch die weit tieffeldverschobene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta_{\text{C}} = 118.3$  ppm für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom sowie die hohe  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{CP}} = 125.9$  Hz) bestätigt. Weitere charakteristische Verschiebungen für das  $\text{C}_s$ -symmetrische Molekül werden bei  $\delta_{\text{H}} = 1.28$  ppm für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen, bei  $\delta_{\text{H}} = 2.96$  ppm für die  $\text{NMe}_2$ -Protonen und bei  $\delta_{\text{H}} = 6.08$  und  $6.42$  ppm für die  $\text{H}_{\text{Cp}}$ -Protonen gefunden. Die Kohlenstoffatome der Dimethylamido-Gruppe und der Cyclopentadienyl-Einheit zeigen Resonanzen bei  $\delta_{\text{C}} = 44.7$  ppm ( $\text{NMe}_2$ ) sowie  $\delta_{\text{C}} = 113.4$  und  $114.3$  ppm ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ). Insgesamt unterscheiden sich die gefundenen Resonanzen nur marginal von denjenigen, die bei der betreffenden Zirkoniumverbindung gefunden wurden.<sup>[64]</sup>



**Schema 7:** Darstellung der Komplexe  $[\text{LXHf(NMe}_2\text{)]}_3$  mit  $\text{X} = 2, 4, 7$  via Amineliminierung.

Die Komplexe  $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$  und  $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$  zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Resonanzen bei  $\delta_{\text{P}} = 11.1$  ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) und  $13.3$  ppm ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ). Im Einklang mit einem  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus werden stark hochfeldverschobene Resonanzen für die *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome bei  $\delta_{\text{C}} = 76.4$  ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) und  $75.9$  ppm ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ) und relativ kleine  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von  $92.3$  ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) und  $93.2$  Hz ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ) gefunden. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (beispielhafte Darstellung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$  siehe Abbildung 5) werden für die  $\text{PMe}_2$ - und  $\text{NMe}_2$ -Protonen Signale bei  $\delta_{\text{H}} = 1.23$  ( $\text{PMe}_2$ ) und  $3.10$  ppm (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) bzw.  $\delta_{\text{H}} = 1.19$  ( $\text{PMe}_2$ ) und  $3.08$  ppm (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ) gefunden. Die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen werden bei  $\delta_{\text{C}} = 22.2$  ( $\text{PMe}_2$ ) und  $45.0$  ppm ( $\text{NMe}_2$ ) ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) bzw.  $\delta_{\text{C}} = 21.4$  ( $\text{PMe}_2$ ) und  $44.8$  ppm ( $\text{NMe}_2$ ) ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ) detektiert. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungswerte für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome liegen bei  $121.8$  und  $130.7$  ppm ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) bzw.  $121.6$  und  $130.6$  ppm ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ). Die Verschiebungswerte für die beiden Komplexe  $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$  und  $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$  ähneln sich untereinander sehr stark. In etwa der gleichen Größenordnung liegen die Verschiebungsdifferenzen zu den entsprechenden Amido-CpPN-Zirkonium-Komplexen (siehe Experimenteller Teil).

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}^i\text{Bu}$ .

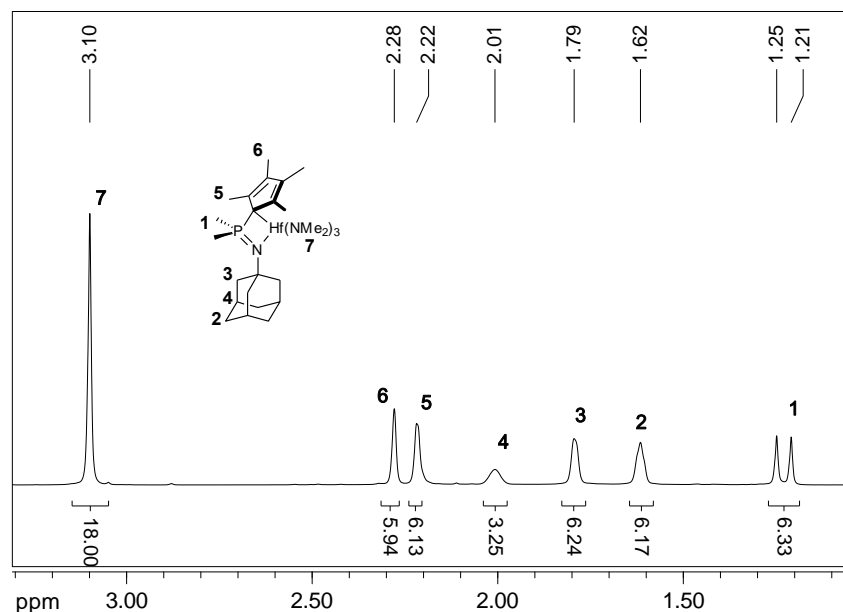


Abbildung 5: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ .\*

Interessanterweise wird für die Umsetzungen der CpPN-Liganden mit  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  eine vergleichbare Reaktivität gefunden wie bei den analogen Umsetzungen mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ . Dies steht im Gegensatz zu den Reaktivitätsunterschieden der homoleptischen *Neosilyl*-Vorläufer ( $\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ ,  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ), bei denen das Hafnium-Homologe eine deutlich geringere Reaktivität aufwies. In der Literatur ist bei Umsetzungen der homoleptischen Amide  $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) mit verschiedenen protonierten Ligandensystemen sowohl von höheren Reaktivitäten der Zirkoniumverbindung<sup>[65]</sup> als auch von vergleichbaren Reaktivitäten berichtet worden.<sup>[66]</sup> Die ansteigende Reaktivität in der Reihe  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4 < \text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  scheint eine Folge der höheren kinetische Basizität der Hafniumamide zu sein, welche auf die Fähigkeit der Amido-Funktion zurückzuführen ist, die Aktivierungsenergie bestimmter Reaktionen (z. B. Protonenübertragungen) über die Verschiebung von stickstoffzentrierter  $\pi$ -Elektronendichte zu vermindern.<sup>[67]</sup> Ähnliche Reaktivitätstrends ( $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4 < \text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ) wurden in der Literatur für Metallierungsreaktionen von sterisch anspruchsvollen Substraten beschrieben.<sup>[68]</sup> Aufgrund der Präsenz des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom der  $\text{NMe}_2$ -Funktion lassen sich auch die vergleichbaren Reaktivitäten der Hafnium- und Zirkoniumamide erklären, bei denen sich der etwas kleinere Ionenradius des Hafniums und die stärkere  $\sigma(\text{M}-\text{N})$ -Einfachbindung nur wenig bis gar nicht inhibierend auf die Reaktionen auswirken.<sup>[69]</sup>

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

## 5.4.2 Kristallographische Charakterisierung von Amido-CpPN-Komplexen

Aus hexanischer Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  konnten sowohl Einkristalle der Verbindung  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]^*$  als auch der Verbindung  $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Relevante Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel sind in der Tabelle 1 aufgeführt, eine Darstellung der Molekülstrukturen finden sich in der Abbildung 6.

Beide Verbindungen weisen im Festkörper, im Einklang mit den spektroskopischen Befunden in Lösung, einen  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus auf, welcher bisher für CGCs des Hafniums in der Literatur nicht beschrieben wurde.

**Tabelle 1:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in  $^{\circ}$  der Verbindungen  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ .

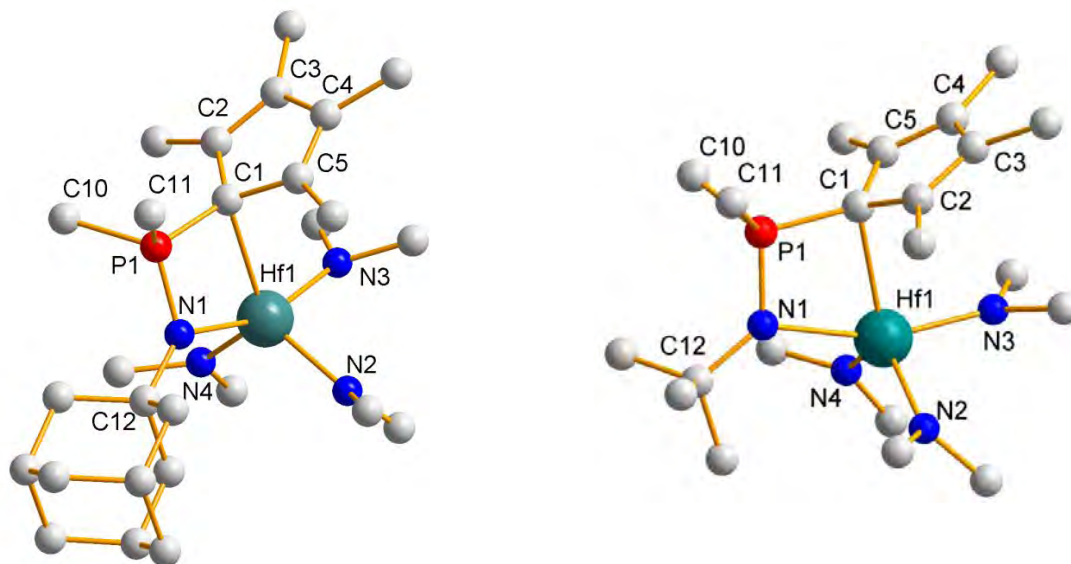
	$[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$	$[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$		$[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$	$[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$
P1-N1	1.623(4)	1.617(5)	C1-P1-N1	101.4(2)	101.2(2)
P1-C1	1.755(4)	1.759(5)	C1-Hf1-N1	67.2(1)	67.1(2)
P1-C10	1.812(5)	1.814(6)	C10-P1-N1	116.3(2)	116.1(3)
P1-C11	1.819(5)	1.806(5)	C11-P1-N1	116.5(2)	116.2(2)
Hf1-N1	2.286(4)	2.271(4)	N1-Hf1-N4	97.3(1)	96.9(1)
Hf1-N2	2.047(4)	2.053(3)	N1-Hf1-N2	99.4(1)	98.7(1)
Hf1-N3	2.076(3)	2.055(6)	N1-Hf1-N3	158.3(2)	160.3(2)
Hf1-N4	2.047(4)	2.052(4)	P1-C1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	206.0(4)	203.2(3)
C1-C2	1.469(6)	1.467(6)			
C2-C3	1.378(6)	1.365(8)	Hf1-N1-P1-C1	13.7(2)	8.4(2)
C3-C4	1.437(6)	1.426(6)	C12-N1-P1-C1	172.0(4)	177.2(4)
C4-C5	1.373(6)	1.374(7)			
C1-C5	1.481(6)	1.479(5)	$\sum N_{\text{Amid}(\text{äq})}^1$	360(1)	360(1)
P1-Hf1	3.005(1)	3.018(1)	$\sum N_{\text{Amid}(\text{ax})}^2$	359(1)	359(1)
C1-Hf1	2.438(5)	2.443(5)	$\sum N_{\text{Phosphazen}}^3$	360(1)	360(1)
C2-Hf1	3.245(4)	3.092(5)	$\sum C1^4$	351(1)	353(1)
C5-Hf1	3.084(5)	3.195(5)			
P1-Cp(Ebene)	0.74(1)	0.67(1)	$\tau = (\alpha - \beta)/60^5$	0.52	0.60

<sup>1</sup> = Mittelwert der Winkelsummen um die äquatorial gebundenen amidischen Stickstoffatome; <sup>2</sup> = Winkelsumme um das axial gebundene amidische Stickstoffatom; <sup>3</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom der Phosphazen-Einheit; <sup>4</sup> = Winkelsumme um das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom; <sup>5</sup> =  $\alpha$  und  $\beta$  sind die beiden größten Winkel um das Zentralmetall,  $\tau$  = Addison-Parameter.

Die beiden Komplexe  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  unterscheiden sich untereinander nur marginal. Die Bindungslängendifferenzen betragen 0.01-0.02 Å, die Differenzen der Bindungs- und Torsionswinkel 0.1-5.2 $^{\circ}$ , wobei die zum Teil größeren Differenzen zwischen den Bindungs- und Torsionswinkeln wie bei den entsprechenden Zirkonium-Komplexen hauptsächlich auf Packungseffekte zurückzuführen sind. Während in  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  eine lineare, zickzackkettenförmige Anordnung (-A...B-A...B-) durch Wechselwirkung des Typs

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

$\gamma$ -Ad-H $\cdots$ Cp ausgebildet wird, liegen in der Kristallpackung von  $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$  dimere Einheiten vor, in denen PCH $\cdots$ Cp-Wechselwirkungen dominieren (detaillierte Diskussion der unterschiedlichen Packungseffekte siehe Diskussion der Zirkonium-Homologen in Abschnitt CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 6.2).



**Abbildung 6:** Molekülstrukturen von  $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$  (links) und  $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$  (rechts).

Die Komplexe  $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$  und  $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$  sind isostrukturell zu den entsprechenden Zirkonium-Komplexen mit den Liganden **L2** und **L7** und zeigen nur sehr geringe strukturelle Abweichungen zu diesen, welche für die Bindungslängen im Bereich zwischen 0.01-0.03 Å und für die Bindungs- und Torsionswinkel zwischen 0.1-1.7° liegen. Die Koordinationspolyeder um die Hafniumatome lassen sich gemäß der ADDISON-Parameter<sup>[70]</sup> von 0.52 ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) und 0.60 ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ) zwischen einer quadratisch-pyramidalen und einer trigonal-bipyramidalen Umgebung des Hafniumatoms mit etwas stärkerer Tendenz zu letzterem einordnen. In einer trigonal-bipyramidalen Beschreibung belegen jeweils die Phosphazen-Einheiten und die jeweils dazu *trans*-ständigen NMe<sub>2</sub>-Gruppen die axialen Positionen, wobei die  $\angle(\text{N1-Zr1-N3})$ -Winkel 158.3(2)° ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ ) und 160.3(2)° ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ) betragen. Die äquatorialen Positionen werden in der Folge durch die Cp-Einheit und die zwei anderen NMe<sub>2</sub>-Gruppen eingenommen. Die zum Phosphazen-Donor *trans*-ständige NMe<sub>2</sub>-Gruppe würde in einer quadratisch-pyramidalen Beschreibung des Koordinationspolyeders die apikale Position belegen, die Ligandfunktionen des CpPN-Liganden und die anderen beiden NMe<sub>2</sub>-Substituenten wären demnach in basalen Positionen lokalisiert.

Die beiden Komplexe  $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$  und  $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$  zeigen wie für CGCs mit  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination üblich,<sup>[71]</sup> eine deutlich offenere Koordinationssphäre um das Hafniumzentrum als für CGCs mit  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination, was auf die ausgeprägte Pyramidalisierung ( $\text{sp}^3$ -Hybridisierung) des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atoms mit Winkelsummen um C1 von  $\Sigma\text{C1} = 351(1)^\circ$  ( $[\mathbf{L2Hf(NMe_2)_3}]$ )\* und  $353(1)^\circ$  ( $[\mathbf{L7Hf(NMe_2)_3}]$ ) zurückzuführen ist.

\* **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NtBu.

Charakteristische geometrische Parameter der „sterisch offenen“  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination sind Kippwinkel  $> 180^\circ$ :  $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 206.0(4)^\circ$  ( $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $203.2(3)^\circ$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) sowie relativ große Abstände der Phosphoratome P1 zur Ebene des Cp-Rings:  $d(\text{P1-Cp}(\text{Ebene})) = 0.74(1) \text{ \AA}$  ( $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) bzw.  $0.67(1) \text{ \AA}$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ), wobei die Phosphor- und Hafniumatome jeweils auf unterschiedlichen Seiten der Cp-Ebene lokalisiert sind. Die Kippwinkel ( $\angle(\text{P1-C1-Cp}_{(\text{zentroid})})$ ) und Abstände der Phosphoratome zu den Cp-Ringebenen sind in den Hafnium-Komplexen der Liganden **L2**\* und **L7** gegenüber den entsprechenden Zirkonium-Komplexen etwas vergrößert (vgl.  $\angle(\text{P1-C1-C1}) = 205.0(1)^\circ$  für  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $201.5(1)^\circ$  für  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  sowie  $d(\text{P1-Cp}(\text{Ebene})) = 0.718(1) \text{ \AA}$  für  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $0.628(1) \text{ \AA}$  für  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ). Gleiches gilt ebenfalls für die Bisswinkel ( $\angle(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Hf1-N1})$ ) mit  $67.2(1)^\circ$  ( $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $67.1(1)^\circ$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) (vgl.  $66.2(1)^\circ$  für  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $66.4(2)^\circ$  für  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ). Die soeben genannten strukturellen Unterschiede sind eine unmittelbare Folge der etwas kürzeren Abstände zu den Haftatomen des CpPN-Liganden. So betragen die Hafnium-Stickstoffabstände  $d(\text{Hf1-N1}) = 2.286(4) \text{ \AA}$  ( $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $2.271(4) \text{ \AA}$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ), während die Zr-N-Abstände in den betreffenden Zirkonium-Komplexen bei  $2.303 \text{ \AA}$  ( $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $2.291 \text{ \AA}$  ( $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) liegen. Ähnlich verhält es sich mit den Hf- $\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}$ -Abständen, die  $d(\text{Hf1-C1}) = 2.438(5) \text{ \AA}$  ( $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $2.443(5) \text{ \AA}$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) betragen, während für die entsprechenden Abstände in den Zirkonium-Komplexen Werte von  $2.482(2) \text{ \AA}$  ( $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $2.471(2) \text{ \AA}$  ( $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) gefunden werden. Die Hafnium-Stickstoffabstände liegen zwischen üblichen Hf-N<sub>(Imino)</sub>- und Hf-N<sub>(Amido)</sub>-Bindungslängen (siehe z. B.  $d(\text{Hf-N}_{(\text{Imino})}) = 2.423(3) \text{ \AA}$  sowie  $d(\text{Hf-N}_{(\text{Amido})}) = 2.070(3) \text{ \AA}$  in  $[\{\eta^2\text{-N}(\text{Dip})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{Me})\text{NDip}\}\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ),<sup>[72]</sup> womit ein zusätzlicher schwacher  $\pi$ -Bindungsanteil nachgewiesen ist. Letzteres wird auch durch die trigonal planare Umgebung um das Phosphazenen-Stickstoffatom ( $\sum \text{N}_{\text{Phosphazenen}} = 360(1)^\circ$ ) bestätigt. Der  $\pi$ -Anteil ist allerdings deutlich kleiner als er beispielsweise in Komplexen mit dem CpSiN-Liganden gefunden wird (vgl.  $d(\text{Hf-N}) = 2.115(2) \text{ \AA}$  in  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})_2\text{Hf}]$ ).<sup>[38]</sup>

Die  $\eta^1$ -Koordination des Cp-Fragments kann anhand von mehreren Befunden eindeutig belegt werden. Zum Einen werden für die Bindungsabstände Hf- $\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}$  mit  $2.438(5) \text{ \AA}$  ( $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $2.443(5) \text{ \AA}$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) deutlich kürzere Werte gefunden als diejenigen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen des jeweiligen  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Rings, die im Bereich zwischen  $3.084\text{--}3.245 \text{ \AA}$  liegen und somit deutlich länger sind als die Summe der Kovalenzradien von Hafnium und Kohlenstoff ( $2.43 \text{ \AA}$ ).<sup>[73]</sup> Die Hf- $\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}$ -Bindungsabstände liegen hingegen im Bereich üblicher Hf-C-Einfachbindungen.<sup>[74]</sup> Zum Anderen zeigen die Bindungslängen im  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Ring alle Charakteristika eines konjugierten Dien-Systems mit alternierenden Bindungsabständen (Wertebereiche für beide Komplexe:  $d(\text{C2-C3})$  und  $d(\text{C4-C5}) = 1.365\text{--}1.378 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C3-C4}) = 1.426\text{--}1.437 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C1-C2})$  und  $d(\text{C1-C5}) = 1.467\text{--}1.481 \text{ \AA}$ ).

Die drei  $\text{NMe}_2$ -Substituenten sind über ein amidisches Stickstoffatom an das Hafniumatom gebunden. Dies geht eindeutig aus den kurzen Hf-N-Abständen hervor, die mit  $2.047(4)\text{--}2.076(3) \text{ \AA}$  im üblichen Bereich für literaturbeschriebene Hf-N-Abstände in Amido-Hafnium-

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

Komplexen liegen.<sup>[75]</sup> Erwartungsgemäß spiegelt sich die amidische Natur der Bindung auch in Winkelsummen von 359(1)-360(1)° um die Stickstoffatome der NMe<sub>2</sub>-Substituenten wieder.

Die P-N-Bindungslängen sind mit 1.623(4) Å ([L2Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>])<sup>\*</sup> und 1.617(5) Å ([L7Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) deutlich kürzer als übliche P-N-Einfachbindungen<sup>[76]</sup> und liegen nur etwas oberhalb von formalen P(V)=N-Doppelbindungen.<sup>[77]</sup> Während diese gegenüber denjenigen in den zugehörigen Ligandensystemen etwas verkürzt sind (vgl. 1.65-1.66 Å in L2 und L7;<sup>[78]</sup> siehe Abschnitt Ligandensynthese), werden für die P-C<sub>Cp(ips)</sub>-Bindungsabstände mit 1.755(4) Å ([L2Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) und 1.759(5) Å ([L7Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) etwas größere Werte gefunden (vgl. Bindungsabstände d(P-C<sub>Cp(ips)</sub>) in L2 und L7 = 1.71-1.72 Å).<sup>[78]</sup> Die Abstände liegen zwischen üblichen Werten, wie sie für P-C<sub>sp</sub>-Einfachbindungen und formalen Doppelbindungen (in stabilisierten Yliden) in der Literatur beschrieben werden.<sup>[79]</sup> Hingegen sind die Abstände von den Phosphoratomen zu den Methyl-Kohlenstoffatomen mit 1.806(5)-1.819(5) Å im zu erwartenden Bereich für P-C-Einfachbindungen.

In der nahezu antiperiplanaren Anordnung von Cp-Einheit und stickstoffgebundenen Substituenten ( $\angle(\text{C12-N1-P1-C1}) = 172.0(4)^\circ$  ([L2Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]) bzw. 177.2(4)° ([L7Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>])) spiegelt sich die Minimierung der sterischen Repulsion zwischen den sperrigen N-Substituenten und der metallumgebenden Koordinationssphäre wieder.

## 5.5 Darstellung von Chlorido-CpPN-Komplexen

Eine übliche Synthesemethode zur Überführung von Amido-Hafnium-Komplexen in die entsprechenden Chlorido-Derivate basiert auf der Umsetzung mit Me<sub>3</sub>SiCl.<sup>[80]</sup> Diese Methode hatte sich bereits bei der Darstellung von Chlorido-CpPN-Zirkonium-Komplexen etabliert, wobei sich allerdings zeigte, dass die Reaktionsbedingungen individuell an jedes Ligandensystem angepasst werden mussten.

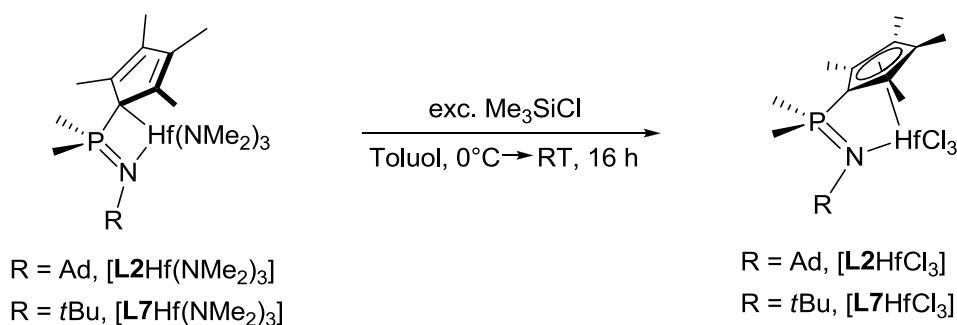
Für die Umsetzung von [L7Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] mit Me<sub>3</sub>SiCl wurden zunächst, wie bei der Chlorierung des Zirkonium-Homologen, 5 eq des Chlorierungsreagenzes und Hexan als Lösungsmittel verwendet. Nach 16-stündigem Rühren bei RT wurde allerdings ein unvollständiger Reaktionsumsatz festgestellt (48% Integralanteil des Eduktes). Hier zeigte sich erneut die größere Trägheit von Hafnium- im Vergleich zu Zirkoniumverbindungen. Nach einem Lösungsmittelwechsel auf Toluol und der erneuten Zugabe von 5 eq Me<sub>3</sub>SiCl wurde nach 16-stündigem Rühren bei RT schließlich ein vollständiger Reaktionsumsatz festgestellt (Schema 8). Das Reaktionsprodukt fiel aus toluolischer Lösung als weißer Feststoff aus und wurde nach Filtration sowie anschließendem Waschen mit Pentan hochrein als der Chlorido-Komplex [L7HfCl<sub>3</sub>] charakterisiert (Analytische Daten siehe Tabelle 2).

Unter Verwendung der gleichen Reaktionsbedingungen gelang ebenfalls die Synthese von [L2HfCl<sub>3</sub>] (5 eq Me<sub>3</sub>SiCl, Toluol; siehe Schema 8). Geringe Mengen an Verunreinigungen

\* L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NrBu.

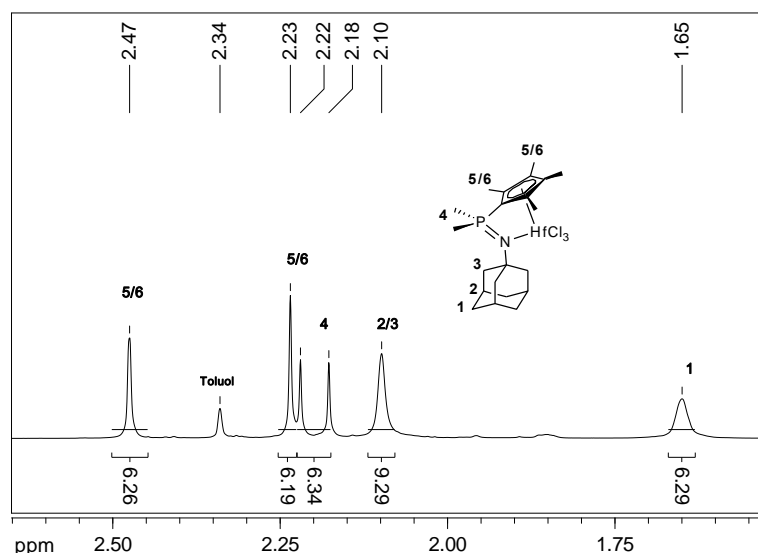


konnten durch Waschen mit Toluol und anschließender Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entfernt werden, so dass auch  $[\text{L2HfCl}_3]$  in hoher Reinheit erhalten wurde (Analytische Daten siehe Tabelle 2;  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung siehe Abbildung 7).



**Schema 8:** Darstellung der Trichlorido-Hafnium-Komplexe  $[\text{L2HfCl}_3]$  und  $[\text{L7HfCl}_3]$ ; (exc. = Überschuss).

Beide Verbindungen,  $[\text{L2HfCl}_3]$  und  $[\text{L7HfCl}_3]$ , zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = 14.6 \text{ ppm}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe ist im Vergleich zu den entsprechenden Triamido-Komplexen ein signifikanter Tieffeldshift für die Signale der  $\text{PMe}_2$ -Protonen ( $\delta_{\text{H}} = 2.17\text{--}2.20 \text{ ppm}$ ; vgl.  $\delta_{\text{H}} = 1.19\text{--}1.23 \text{ ppm}$  für die Triamide) zu beobachten. Dieser Tieffeldshift ist eine Folge der zirkoniumgebundenen, nur schwach  $\pi$ -dativen Chlorido-Substituenten, welche die LEWIS-Acidität am Hafniumzentrum erhöhen. Dadurch wird auch das Phosphoratom des CpPN-Liganden stärker positiviert, wodurch die hyperkonjugative Wechselwirkung des phosphorzentrierten LUMO<sub>s</sub> mit  $\sigma(\text{CH})$ -Bindungen zu den phosphorgebundenen Methylgruppen erhöht wird.<sup>[81]</sup>



**Abbildung 7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $[\text{L2HfCl}_3]$  (auf eine Zuordnung der  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen zu den betreffenden Positionen im Cp-Ring mittels HMBC-Analyse wurde in diesem Fall verzichtet).

Im Einklang mit einem  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus werden, gegenüber den Amido-Spezies, jeweils zwei tieffeldverschobene Resonanzen für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gefunden:  $\delta_{\text{C}} = 129.8/129.9$  und  $132.5/132.6 \text{ ppm}$  (vgl.  $121.6$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ )/ $121.8$  ( $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und  $130.6$  ( $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ )/ $130.7 \text{ ppm}$

([**L2**Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>])<sup>\*</sup> für die Triamido-Komplexe). Das Signal für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatom konnte nur für den Komplex [**L2**HfCl<sub>3</sub>] detektiert werden und liegt mit  $\delta_C = 86.7$  ppm ( $^1J_{CP} = 111.0$  Hz) deutlich weiter tieffeldverschoben und zeigt eine signifikant erhöhte  $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante als das Signal für das formal sp<sup>3</sup>-hybridisierte Ringkohlenstoffatom in der Amido-Spezies [**L2**Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] ( $\delta_C = 76.4$  ppm ( $^1J_{CP} = 92.3$  Hz)). Für beide Verbindungen, [**L2**HfCl<sub>3</sub>] und [**L7**HfCl<sub>3</sub>], wurden gute Elementaranalysen erhalten, wobei die Kohlenstoffgehalte zwischen 0.01-0.04% vom Soll-Wert abwichen. Zusätzlich konnte für den Komplex [**L2**HfCl<sub>3</sub>] ein Molekülionenpeak im EI-MS-Spektrum identifiziert werden.

**Tabelle 2:** <sup>31</sup>P-NMR-(121.5 MHz), <sup>1</sup>H-NMR-(300.1 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR-(75.5 MHz)-Verschiebungen der Komplexe [**L2**HfCl<sub>3</sub>] und [**L7**HfCl<sub>3</sub>] (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in ppm sowie prägnante Daten der massenspektrometrischen und elementaranalytischen Untersuchungen.

	[ <b>L2</b> HfCl <sub>3</sub> ]		[ <b>L7</b> HfCl <sub>3</sub> ]	
<sup>31</sup> P-NMR	14.6		14.6	
<sup>1</sup> H-NMR				
PMe <sub>2</sub>	2.20		2.17	
<sup>13</sup> C-NMR				
PMe <sub>2</sub>	21.9		21.2	
<i>ipso</i> -C <sub>Cp</sub>	86.7		/	
C <sub>Cp</sub>	129.9/132.5		129.8/132.6	
EI-MS	M <sup>+</sup>		/	
CHN	<i>berechnet</i>	<i>gefunden</i>	<i>berechnet</i>	<i>gefunden</i>
C / %	40.99	41.03	33.54	33.53
N / %	5.41	5.88	5.07	5.37
H / %	2.28	2.25	2.61	2.32

\* **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NrBu.

## 6 Zusammenfassung

Der Stellenwert von Hafnium als zentraler Bestandteil von Funktionsmolekülen ist, gerade im Vergleich zu seinen beiden äußerst „populären“ homologen Titan und Zirkonium, bislang als sehr niedrig einzustufen. Insbesondere einige neuere Arbeiten geben jedoch starke Hinweise darauf, dass Hafnium-Komplexe für zukünftige technische Anwendungen von besonderem Interesse sein könnten.<sup>[17]</sup> Über die Synthese von CGCs des Hafniums ist bislang nur vereinzelt berichtet worden, wobei sich an den Syntheserouten zur Darstellung homologer Zirkonium-Komplexe orientiert wurde. Auf analoge Weise wurde bei der Darstellung von CpPN-Hafnium-Komplexen verfahren.

Salzmetathetische Umsetzungen, bei denen das Kaliumsalz des Liganden **L2** mit  $\text{HfCl}_4$  in THF umgesetzt wurde, führten zu einer Produktmischung aus zwei Spezies (gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum). Zwar konnte keine Verbindung in reiner Form isoliert werden, aber die physikalischen Eigenschaften geben Hinweise darauf, dass neben dem gewünschten Trichlorido-CpPN-Komplex möglicherweise ein *at*-Komplex gebildet wurde.

Bei durchgeführten Alkaneliminierungsreaktionen mit  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  als Metallierungsreagenz wurde eine deutlich geringere Reaktivität für die Hafniumverbindung gefunden, als dies bei analogen Reaktionen mit dem Zirkonium-Homologen beobachtet wurde. So musste bereits für die Umsetzung des relativ aciden CpPN-Liganden **L1**<sup>\*</sup> in Hexan für 3 d auf 55°C erhitzt werden, um einen näherungsweise quantitativen Umsatz zu erreichen. Als Reaktionsprodukt wurde die *Trineosilyl*-Spezies  $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  isoliert und zweifelsfrei charakterisiert. Die NMR-spektroskopischen Befunde geben klare Hinweise darauf, dass in Lösung auch bei niedrigen Temperaturen nur die Cp-Einheit mit einer Haptizität von fünf an das Hafniumzentrum koordiniert ist.

Amineliminierungsreaktionen mit  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  verliefen mit den Liganden **L2**, **L4** und **L7** in Hexan hochselektiv und nahezu quantitativ. Dabei zeigte  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  eine vergleichbare chemische Reaktivität wie das Zirkonium-Homologe  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ . Als Reaktionsprodukte wurden die jeweiligen Triamido-Verbindungen erhalten. Gemäß der NMR-spektroskopischen Daten liegt in  $[\text{L4Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  in Lösung, wie beim *Trineosilyl*-Komplex  $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , nur eine  $\eta^5$ -Koordination des Cp-Fragments vor, während der Phosphazen-Donor nicht an das Metallzentrum koordiniert ist. Hingegen wurde in den Komplexen  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ , sowohl in Lösung als auch im Festkörper, ein  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus des CpPN-Liganden gefunden.

Die Komplexe  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  ließen sich durch Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in Toluol in die entsprechenden Chlorido-Derivate  $[\text{L2HfCl}_3]$  und  $[\text{L7HfCl}_3]$  überführen, welche hochrein isoliert und eindeutig charakterisiert werden konnten. *Via* NMR-Spektroskopie wurden eindeutige Hinweise dafür gefunden, dass in den Chlorido-Spezies der CpPN-Ligand chelatartig mit einem  $\eta^5:\eta^1$ -Koordinationsmodus an das Hafniumzentrum koordiniert ist.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

## 7 Literatur

- [1] (a) I. Silanes, J.M. Mercero, J.M. Ugalde, *Organometallics* **2006**, 25, 4483-4490; (b) L. Fan, D. Harrison, T.K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, 14, 2018-2026.
- [2] Review: (a) A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587-2598; (b) M. Aulbach, F. Küber, *Chem. unserer Zeit* **1994**, 28, 197-208; experimentelle Studien: (c) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907-3945; (d) W. Kaminsky, R. Engelshausen, K. Zoumis, W. Spaleck, *J. Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1643; (e) D.T. Mallin, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *Polym. Bull.* **1988**, 20, 421-425; (f) J. Koivumäki, *Polym. Bull.* **1995**, 34, 413-418; (g) M. Bochmann, S.J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, C1- C5; (h) P. Starck, C. Lehtinen, B. Löfgren, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 249, 115-135; (f) A. Razavi, J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 117-123.
- [3] S. Meinhard, *Dissertation*, Ulm, **2010**.
- [4] I. Kim, J.-M. Zhou, *J. Appl. Poly. Sci.* **1998**, 75, 843-855.
- [5] K. Heiland, W. Kaminsky, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 601-610.
- [6] B. Rieger, C. Troll, L. Preuschen, *Macromolecules* **2002**, 35, 5742-5743.
- [7] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Pietmontesi, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253-2345.
- [8] (a) H.G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 21-30; (b) A. Laine, M. Linnolahti, T.A. Pakkanen, J.R. Severn, E. Kokko, A. Pakkanen, *Organometallics* **2010**, 29, 1541-1550; (c) M.F. Lappert, D.S. Patil, J.B. Pedley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 20, 830-831; (d) L.E. Schock, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7701-7715; (e) J.A. Martinho Simoes, J.L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 629-688; (f) W.A. King, S. Di Bella, A. Gulino, G. Lanza, I.L. Fragala, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 355-366.
- [9] V. Busico, R. Cipullo, R. Pellecchia, G. Talarico, A. Razavi, *Macromolecules* **2009**, 42, 1789-1791.
- [10] (a) S. Santamäki, E. Aitola, Esa Kokko, T. Repo, M. Leskelä, J. Seppälä, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 863-869.
- [11] V.A. Karttunen, M. Linnolahti, T.A. Pakkanen, J.R. Severn, E. Kokko, J. Maaranen, P. Pitkänen, A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3915-3922.
- [12] T. Diesner, C. Troll, *Top. Organomet. Chem.* **2009**, 26, 47-63.
- [13] W. Zhang, L.R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 130, 442-443.
- [14] P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, D.J. Arriola, E.M. Carnahan, T.T. Wenzel, *Macromolecules* **2007**, 40, 7061-7064.
- [15] (a) D.J. Knobloch, D. Benito-Garagorri, W.H. Bernskoetter, I. Keresztes, E. Lobkovsky, H. Toomey, P.J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14903-14912; (b) D. Benito-Garagorri, W.H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P.J. Chirik, *Organometallics* **2009**, 28, 4807-4813; (c) Y. Ohki, M.D. Fryzuk, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3242-3245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3180-3183; (d) X. Zhang, B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12564-12569.
- [16] (a) D. Pun, S.M. Leopold, C.A. Bradley, E. Lobkovsky, P. Chirik, *Organometallics* **2009**, 28, 2471-2484; Review zur CH-Aktivierung: (b) J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *Nature* **2002**, 507-514.
- [17] C. Marschner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6892-6894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6670-6672; (b) S.K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2007**, 85, 42-43.
- [18] (a) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Edition, John Wiley & Sons, New York, **1988**; (b) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [19] R.D. Shannon, *Acta Cryst., Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [20] (a) D. Tudela, *J. Chem. Ed.* **2000**, 11, 1410; (b) R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2135-2204.
- [21] D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium- and Hafnium-Compounds*, 1st ed., Ellis Horwood Limited, West Sussex, **1986**.
- [22] (a) L.E. Schock, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7701-7715; (b) V. Pershina, B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6468-6473; (c) M.F. Lappert, D.S. Patil, J.B. Pedley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 830-831.
- [23] Die EN-Werte wurden entnommen aus: C.M. Kozak, P. Mountford, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry: Zirconium & Hafnium: Inorganic & Coordination Chemistry*, **2006**; es sei an dieser Stelle betont, dass in der EN-Skala nach ALLRED und ROCHOW die Reihenfolge invertiert wird: Zr: 1.22, Hf: 1.23 (b) A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264-269; die Elektronegativität nach ALLRED und ROCHOW ist allerdings nicht gut geeignet für eine Diskussion der chemischen Eigenschaften der 5d-Elemente, da sie relativistische Effekte nicht berücksichtigt: (c) G.P. Wulfsberg, K.A. Waldron, E.M. Fehringer, A.E. Streeb, J. E. Trotsky, J.J. Pearson, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 635.
- [24] (a) W. Zheng, K.H. Bowen, Jr., J. Li, I. Daubkowska, M. Gutowski, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11521-11525; (b) H. Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 085119-1 bis 085119-9.
- [25] S. Kobayashi, T. Busujima, S. Nagayama, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3491-3494.

- [26] (a) F.M. Chung, A.D. Westland, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 195-198; (b) K. Saberyan, A.H. Meysami, F. Rashchi, E. Zolfonoun, *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 2067-2072; (c) M. Turin-Rosier, D. Hugli-Cleary, U. Frey, A.E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1374-1379; den weichen Charakter des Hafniums zeigen auch theoretische Rechnungen an Metallhalogeniden  $MCl_4$  ( $M = Zr, Hf$ ) bei denen am Hafniumatom eine effektive Ladung von +1.04 und am Zirkoniumatom von +1.18 gefunden wird: (c) V. Pershina, B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6468-6473.
- [27] P. Pykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [28] K.B. Yatsimirskii, *Theor. Exp. Chem.* **1995**, *31*, 153-168.
- [29] J. Emsley, *The Elements*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [30] (a) C. Krüger, G. Müller, *Organometallics* **1985**, *4*, 215-223; (b) H. Jacobsen, H. Berke, T. Brackemeyer, T. Eisenblätter, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1692-1709; (c) P. Meunier, N. Pirio, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry: Zirconium & Hafnium: Organometallic Chemistry*, **2006**.
- [31] E.J. Palmer, *Dissertation*, Ohio State University, Columbus, **2006**.
- [32] (a) G.L. Hillhouse, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5472-5478; (b) D.M. Riddick, M.D. Fryzuk, P.F. Seidler, G.L. Hillhouse, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1985**, *4*, 97-104.
- [33] H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [34] P.N. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 416815A2, **1991**.
- [35] J.A.M. Canich (EXXON), *Eur. Pat. Appl.* 0420436A1, **1991**.
- [36] A.K. Hughes, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936-1945.
- [37] H.V. Rasika Dias, Z. Wang, S.G. Bott, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 91-99.
- [38] J. Okuda, F. Amor, K.E. du Plooy, T. Eberle, K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073-1080.
- [39] H.G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21-30.
- [40] H. Juvaste, T.T. Pakkanen, E.I. Iiskola, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 169-175.
- [41] H. Braunschweig, F.M. Breitling, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5000-5005.
- [42] (a) F. Amor, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 139-146; (b) F. Amor, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1997**, *16*, 4765-4767; (c) F. Amor, A. Butt, K.E. du Plooy, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836-5849.
- [43] (a) C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962-3970; (b) C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, *26*, 445-454.
- [44] J. Dahlhaus, M. Bangel, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 55-58.
- [45] T. Ishiyama, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 231-236.
- [46] C.K. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1201-1202.
- [47] T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Nakazawa, *Organometallics* **2003**, *22*, 1096-1105.
- [48] M.-S. Cheung, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 5217-5220.
- [49] D.H. Kim, J.H. Won, S.-J. Kim, J. Ko, S.H. Kim, S. Cho, S.O. Kang, *Organometallics* **2001**, *20*, 4298-4300.
- [50] (a) H. Braunschweig, F.M. Breitling, K. Radacki, F. Seeler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5000-5005; (b) H.G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21-30; (c) J. Okuda, F. Amor, K.E. du Plooy, T. Eberle, K.C. Hultsch, T.P. Spaniol, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073-1080.
- [51] E. Kirillov, L. Tuopet, C.W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, *22*, 4467-4479.
- [52] B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [53] Bei einer SciFinder-Datenbank-Recherche vom 06.12.2010 wurden über 150 Einträge gefunden, in denen die Verwendung von  $Hf(CH_2Ph)_4$  für Metallierungsreaktionen beschrieben wird; beispielhaft: (a) S. Matsui, T.P. Spaniol, Y. Takagi, Y. Yoshida, J. Okuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4529-4531; (b) R.K. Thomson, B.O. Patrick, L.L. Schafer, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1-6.
- [54] Bei einer SciFinder-Datenbank-Recherche vom 06.12.2010 wurden nur zwei Einträge gefunden: (a) M.J. Scott, S.J. Lippard, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 287-299; (b) siehe Literaturstelle [48].
- [55] Zeit nach der 50% des eingesetzten Alkyls thermisch zersetzt wurde.
- [56] M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 445-451.
- [57] (a) J.J. Felten, W.P. Anderson, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *36*, 87-92; (b) J.J. Felten, W.P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2334-2336; (c) J.J. Felten, W.P. Anderson, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *82*, 375-382.

- [58] Quartäre Kohlenstoffatome zeigen ohnehin i. d. R., aufgrund der langen Relaxationszeiten, nur eine geringe Signalintensität.
- [59] 0.008 ppm/°C für 85%ige Phosphorsäure: H.T. Edzes, *Magnet. Res. Chem.* **1992**, *30*, 850-854.
- [60] K.T.K. Chan, L.P. Spencer, J.D. Masuda, J.S. J. McCahill, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 381-390.
- [61] H.A. Skinner, J.A. Connor, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 79-88.
- [62] H. Tsurugi, R. Ohnishi, H. Kaneko, T.K. Panda, K. Mashima, *Organometallics* **2009**, *28*, 680-687.
- [63] Y.-D. Wu, Z.-H. Peng, K.W.K. Chan, X. Liu, A.A. Tuinmann, Z. Xue, *Organometallics* **1999**, *18*, 2081-2090.
- [64] M. Elffferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [65] G.M. Diamond, R.F. Jordan, *Organometallics* **1996**, *15*, 4030-4037.
- [66] N.A. Stephenson, J. Zhu, S.H. Gellman, S.S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10003-10008.
- [67] (a) X. Yu, L.A. Morton, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2004**, *23*, 2210-2224; (b) D.C. Leitch, C.S. Turner, L.L. Schafer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6526-6530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6382-6386.
- [68] T.R. Boussie, G.M. Diamond, C. Goh, K.A. Hall, A.M. LaPointe, M.K. Leclerc, V. Murphy, J.A.W. Shoemaker, H. Turner, R.K. Rosen, J.C. Stevens, F. Alfano, V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3356-3361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3278-3283.
- [69] Die in manchen Fällen beobachtete höhere Reaktivität der Zirkoniumamide steht im Einklang mit einem etwas schwächeren  $\pi$ -Bindungsanteil  $\pi(\text{N} \rightarrow \text{Zr}) < \pi(\text{N} \rightarrow \text{Hf})$ : C. Airoidi, D.C. Bradley, H. Chudzynska, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010-2015.
- [70] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [71] (a) L.J. Irwin, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16716-16717; (b) L.I. Irwin, S.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9972-9973; (c) L.J. Irwin, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1314-1324.
- [72] P.D. Waele, B.A. Jazdzewski, J. Klosin, R.E. Murray, C.N. Theriault, P.C. Vosejka, *Organometallics* **2007**, *26*, 3896-3899.
- [73] L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell, University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [74]  $d(\text{Hf}-\text{C}_{\text{Me}}) \sim 2.25 \text{ \AA}$ : D.A. Kissounko, Y. Zhang, M.B. Harney, L.R. Sita, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 426-432.
- [75] K.-C. Hsieh, W.-Y. Lee, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H.M. Lee, J.-H. Huang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3362-3369.
- [76] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus: An outline of its chemistry, biochemistry and technology*, Elsevier, Amsterdam, **1990**; entnommen aus: D.P. Gates, R. Ziembinski, A.L. Rheingold, B.S. Haggerty, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2367-2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2277-2279.
- [77] G. Trouve, R. Broussier, B. Gautheron, M.M. Kubicki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1966-1967.
- [78] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [79] (a) J.J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249; (b) U. Casellato, D. Ajo, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Crystallogr. Spectros. Res.* **1988**, *18*, 583-588; (c) J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 350-365.
- [80] (a) L.-C. Liang, R.R. Schrock, W.M. Davis, *Organometallics* **2000**, *19*, 2526-2531; (b) M. Aizenberg, L. Turculet, W.M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 4795-4812.
- [81] G. Singh, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *97*, 125-139.

# Kapitel 5: CpPN-Komplexe des Aluminiums

---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>276</b>
1.1	Cyclopentadienyl-Chemie des Aluminiums.....	276
1.2	Aluminium in technischen Katalysen .....	277
1.3	CG-Komplexe des Aluminiums .....	279
<b>2</b>	<b>Konzept .....</b>	<b>280</b>
<b>3</b>	<b>CpPN-Aluminium-Komplexe.....</b>	<b>281</b>
3.1	NMR-Charakterisierung.....	282
3.2	Molekülstrukturen .....	292
3.3	Kationische Aluminium-Spezies.....	299
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>304</b>
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>306</b>

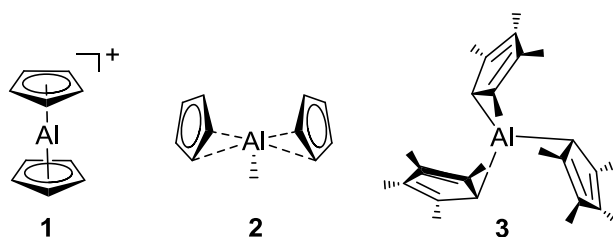
# 1 Einleitung

## 1.1 Cyclopentadienyl-Chemie des Aluminiums

Der Cyclopentadienyl-Ligand gehört in der Übergangsmetallchemie zu den am häufigsten eingesetzten Ligandsystemen. Typischerweise tritt hier der  $\eta^5$ -Koordinationsmodus in Kombination mit einer starken, kovalenten Bindungssituation auf. Haptizitäten  $< 5$  lassen sich oft auf Basis der 18-Valenzelektronenregel erklären. Im Gegensatz dazu weisen Cp-Komplexe von s- und p-Block-Elementen in Folge der deutlich schwächeren Cp-Hauptgruppenelement-Wechselwirkung eine verblüffende Strukturvielfalt auf.<sup>[1]</sup> Die Cp-Chemie der Gruppen 13-15 ist geprägt durch niedrige Energiebarrieren für haptotrope sowie sigmatrope Umlagerungen<sup>[2]</sup> und die Bindungsmodi reichen von einer reinen  $\sigma$ -Bindung über diverse „slipped“  $\eta^x$ -Strukturen bis hin zur symmetrischen  $\eta^5$ -Koordination. Ein klar bevorzugter Strukturtyp ist nicht auszumachen.<sup>[3]</sup> Auch wenn RAYON und FRENKING auf der Basis von DFT-Rechnungen zu dem Schluss kommen, dass mit Ausnahme des Bors, bei allen Hauptgruppenmetall-Cp-Verbindungen der ionische Anteil die Wechselwirkungsenergie dominiert,<sup>[4]</sup> so können dennoch kovalente Bindungsanteile durch ihren „gerichteten“ Charakter für die Haptizität der Verbindung ausschlaggebend sein. LENTHE und Mitarbeiter<sup>[5]</sup> haben durch umfangreiche theoretische Berechnungen und deren Vergleich mit experimentell bestimmten Strukturen drei Faktoren ausfindig gemacht, von der die Haptizität in entscheidendem Maße beeinflusst wird. Danach wird die Triebkraft zur Bildung elektronenpräziser Verbindungen in Anlehnung an die 8-Elektronenregel durch elektronische Sättigung hervorgerufen. Ein sehr hoher ionischer Anteil führt hingegen zu einer maximalen Haptizität unter Berücksichtigung sterischer Restriktionen. In der Konsequenz kommt es häufig zur Bildung von „Elektronen-Überschuss-Verbindungen“. Starke Beteiligung des s-Orbitals von Hauptgruppenelementen in der Bindung zum Cp-Fragment kann dagegen zur Bevorzugung einer rein  $\sigma$ -bindenden Struktur und damit formal zur Bildung von „Elektronen-Mangel-Verbindungen“ führen. Dieser Effekt ist besonders stark ausgeprägt, wenn das beteiligte s-Orbital leer oder zumindest nur halbgefüllt ist. Bei Cyclopentadienyl-Verbindungen von Lithium, Natrium und Magnesium zeigen theoretische Rechnungen, dass der ionische Bindungsanteil etwa 95% beträgt.<sup>[6]</sup> Mit zunehmender Elektrophilie der Hauptgruppenelemente nimmt auch der kovalente Anteil in Bindungen zum Cp-Liganden und damit die Ausbildung von elektronenpräzisen oder „Elektronen-Mangel-Strukturen“ zu. Aluminium stellt einen Grenzfall dar bei der die Übergänge zwischen einer Cp-Metallwechselwirkung mit signifikantem kovalenten Bindungsanteil und einer überwiegend ionischen Wechselwirkung fließend sind. In der Folge werden alle denkbaren Koordinationsmodi gefunden.<sup>[7]</sup> Diese variable Haptizität der Cp-Aluminium-Wechselwirkung wird in Abbildung 1 am Beispiel der Molekülstrukturen von  $[\eta^5:\eta^5-(C_5H_5)_2Al]^+$  **1**,  $[\eta^2:\eta^2-(C_5H_5)_2AlMe]$  **2** und  $[\eta^1:\eta^1:\eta^1-(C_5Me_4H)_3Al]$  **3** verdeutlicht. Die in Molekül **2** gefundene  $\eta^2$ -Koordination der Cp-Einheiten scheint die thermodynamisch bevorzugte Koordinationsform darzustellen.<sup>[8]</sup> Die im Allgemeinen häufig beobachtete Bevorzugung der  $\eta^2$ - gegenüber der  $\eta^3$ -Koordination bei Cp-Hauptgruppenmetallverbindungen wird auf deren Fähigkeit zur Ausbildung starker  $\sigma$ -Bindungen sowie dem hohen ionischen Bindungsanteil zurückgeführt.<sup>[5]</sup> Besitzt das Metallzentrum eine hohe



Elektrophilie, so führt dies häufig zu einer Maximierung von  $\pi$ -Bindungsanteilen in der Metall-Cp-Bindung. Daraus kann letztlich eine  $\eta^5$ -Koordination des Cp-Rings resultieren, wie sie z. B. im Aluminoceniumion **1** gefunden wird (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Eine hohe Koordinationszahl oder allgemeiner formuliert sterische Gründe führen oft im Sinne der Minimierung einer sterischen Repulsion zu einer Verringerung der Haptizität wie im Falle von  $[\eta^1:\eta^1:\eta^1-(C_5Me_4H)_3Al]$  **3**.<sup>[10]</sup> Bei den  $\eta^2$ - und  $\eta^3$ -Koordinationsmodi rückt das Aluminium-Zentrum aus der zentralen Position (Aluminoceniumion **1**) heraus in Richtung einer Kante (**2**) oder einer Ecke (**3**) des immer noch planaren Cp-Systems. Während eine  $\eta^2$ - oder  $\eta^3$ -Koordinationsart nur wenig innerhalb des  $C_5$ -Perimeters verändert, bewirkt eine  $\eta^1$ -Koordinationsart häufig eine formale  $sp^3$ -Hybridisierung des betreffenden Kohlenstoffatoms und somit einen alternierenden Bindungslängenabstand der  $C_{Cp}-C_{Cp}$ -Bindungen.<sup>11</sup>



**Abbildung 1:** Strukturelle Vielfalt von Cp-Aluminiumverbindungen am Beispiel von:  $[\eta^5:\eta^5-(C_5H_5)_2Al]^+$  **1**,<sup>[9]</sup>  $[\eta^2:\eta^2-(C_5H_5)_2AlMe]$  **2**<sup>[8]</sup> und  $[\eta^1:\eta^1:\eta^1-(C_5Me_4H)_3Al]$  **3**.<sup>[10]</sup>

Die anderen Elemente der Gruppen 13-15 neigen tendenziell noch stärker zur Ausbildung von elektronenpräzisen oder „Elektronen-Mangel-Verbindungen“, wobei die exakte Haptizität entscheidend von der Besetzung der s-Orbitale des betreffenden Elementes abhängt. Bei den Hauptgruppenelementen ist im Allgemeinen die Tendenz erkennbar, dass innerhalb einer Gruppe zu größeren Ordnungszahlen hin die Cp-Metallwechselwirkung geringer und der Anteil lokalisierter Bindungen (und somit geringerer Haptizität) größer wird.

## 1.2 Aluminium in technischen Katalysen

Neutrale und kationische Aluminium-Komplexe spielen eine sehr wichtige Rolle in vielen verschiedenen Feldern von katalytischen Reaktionen. Zu nennen sind hier die kationische,<sup>[12]</sup> anionische,<sup>[13]</sup> radikalische<sup>[14]</sup> und ringöffnende Polymerisation<sup>[15]</sup> sowie die kationische Alkin-Dimerisierung<sup>[16]</sup> und die LEWIS-Säure-Katalyse organischer Basisreaktionen wie FRIEDEL-CRAFTS- und DIELS-ALDER-Reaktionen.<sup>[17]</sup> Eine der wichtigsten kommerziellen Anwendungsgebiete ist die als Cokatalysator und *Scavenger* in Übergangsmetallkatalysierten Ethen- und  $\alpha$ -Olefinpolymerisationsreaktionen.<sup>[18]</sup> Die Insertion von Ethen in die Al-C-Bindung von neutralen Aluminiumalkylen wird seit Mitte der 40er Jahre des 20. Jahrhunderts bei der ZIEGLERSCHEN Aufbaureaktion<sup>[19]</sup> zur Darstellung von länger-kettigen  $\alpha$ -Olefinen und Fettalkoholen verwendet. Neutrale Aluminiumverbindungen wie Bis(dichloraluminium-ethan)<sup>[20]</sup> und einfache Aluminiumalkyle nach Aktivierung mit BCF (*in situ* Bildung von neutralen Verbindungen des Typs  $[Al(R)(C_6F_5)_2]$ )<sup>[21]</sup> (Erläuterung zum  $C_6F_5$ -Transfer siehe Kapitel 3.3) wurden dazu verwendet Ethen zu Polyethylen zu polymerisieren. Allerdings

waren dazu sehr hohe Drücke sowie lange Reaktionszeiten nötig und es wurden dennoch nur niedrige Aktivitäten erzielt. Auf der Suche nach einem kostengünstigen und nicht-toxischen Ersatz für die bisher in der Polymerisationskatalyse eingesetzten Übergangsmetalle spielen kationische Aluminiumalkyl-Komplexe aufgrund ihrer erhöhten Elektrophilie eine wichtige Rolle. Kationische Alkyl-Komplexe mit Anilintropon-,<sup>[22]</sup> Pyridylaminoamido-,<sup>[23]</sup> Phenoxyimino-,<sup>[24]</sup> Aminotroponiminato-,<sup>[25]</sup> Amidinato-<sup>[26]</sup> und *N,N*-Dimethylethylen-cyclopentadienyl-Liganden<sup>[27]</sup> wurden bereits als aktive Ethenpolymerisationskatalysatoren eingesetzt, zeigten allerdings nur niedrige Aktivitäten. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wurden gemischtsubstituierte Aluminiumalkylchloride wie Methylaluminiumsesquichlorid zusammen mit chlorhaltigen Aktivatoren wie Trichloracetat unter milden Bedingungen (80°C, 4 bar) als homogene *single site* Katalysatoren für die Ethenpolymerisation verwendet.<sup>[28]</sup> Trotz der Tatsache, dass die Aktivitäten ebenfalls gering waren, zeigt diese Studie das bereits einfach aufgebaute Aluminiumverbindungen unter milden Bedingungen das Potential zur Ethenpolymerisation haben. Überraschenderweise wurde 2008 sogar die Hypothese aufgestellt, dass vermeintlich polymerisationsaktive Kupfer(II)-Verbindungen mit Salen- oder Phenoxyimin-Liganden ihre katalytische Aktivität dem Ligandtransfer auf Aluminium und der Bildung einer polymerisationsaktiven Spezies des Typs  $[\text{LAlMe}]^+$  zu verdanken haben.<sup>[29]</sup>

Die bei der aluminiumbasierten Polymerisationskatalyse bisher erzielten Aktivitäten liegen nahezu alle unter 10 g/mmol·h·bar. Hinzu kommt, dass die strukturelle Beschaffenheit der aluminiumbasierten aktiven Katalysatorspezies nach wie vor völlig ungeklärt ist. Zwar wurden bereits einige in Frage kommende kationische Spezies isoliert und charakterisiert,<sup>[30]</sup> aber es ist nicht geklärt, ob diese direkt verantwortlich für die Polymerisationsaktivität sind. Alle bisher an diversen Aluminiumspezies durchgeführten theoretischen Berechnungen sagen voraus, dass  $\beta$ -H-Transferreaktionen gegenüber Kettenfortpflanzungsreaktionen deutlich bevorzugt sind.<sup>[31]</sup> Sogar neutrale Aluminiumalkyle besitzen demnach eine niedrigere Ethen-Insertionsbarriere sowie eine geringere Tendenz zu Kettentransferreaktionen als analog aufgebaute kationische Spezies.<sup>[32]</sup> Genau dieses Reaktivitätsprofil der niedrigen Energiebarriere für bimolekulare  $\beta$ -H-Übertragungen wird z. B. bei der in der Organischen Chemie etablierten MEERWEIN-PONDORF-VERLEY-Reduktion synthetisch genutzt.<sup>[33]</sup>

In einer anderen theoretischen Studie wird sogar die Hypothese aufgestellt, dass die erreichten Aktivitäten bei aluminiumkatalysierten Polymerisationsreaktionen auf Übergangsmetall-Verunreinigungen im ppb-Bereich zurückzuführen sind und eine aluminiumbasierte Katalyse unwahrscheinlich, wenn nicht sogar unmöglich ist.<sup>[34]</sup> Demgegenüber stehen die experimentellen Ergebnisse von CAVELL *et al.*,<sup>[35]</sup> die mit dem dinuklearen Aluminiumbis(iminophosphorano)methanid-Komplex  $[(\kappa\text{C}, \kappa\text{C}, \kappa\text{N}, \kappa\text{N}')\{(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPH}_2)_2\text{C}\}-(\text{AlMe}_2)_2]$  nach Aktivierung mit  $[\text{CPh}_3][\text{BAR}^{\text{F}}]$  Aktivitäten in der Ethenpolymerisation von 477 g/mmol·h·bar (13.8 bar, 164°C) erreichten. Die hohe Polymerisationsaktivität einer zweikernigen Aluminiumverbindung könnte ein Hinweis darauf sein, dass dinukleare oder sogar kompliziert aufgebaute polynukleare Aluminium-Komplexe die polymerisationsaktiven Spezies darstellen. Dies würde erklären, warum die bisherigen theoretischen Rechnungen ein so „schlechtes Bild“ auf die Katalysatoreigenschaften von Aluminium-Komplexen werfen, da

Rechnungen i. d. R. mit mononuklearen oder einfach aufgebauten dinuklearen Spezies durchgeführt werden, wobei eventuell in geringer Konzentration vorliegende kompliziert aufgebaute Spezies nicht berücksichtigt werden.

### 1.3 CG-Komplexe des Aluminiums

CG-Komplexe mit Hauptgruppenelementen sind nach wie vor eine relativ wenig erforschte Substanzklasse. JUTZI und DAHLHAUS beschrieben 1994 eine Aluminiumverbindung, in der das Aluminiumzentrum chelatartig von einem dimethylaminoverlinkten Cp-Derivat koordiniert ist ( $[\eta^1:\eta^1-(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)AlMe_2]$  **4**).<sup>[36]</sup> Die Synthese gelang ausgehend von dem Lithiumsalz des Liganden durch metathetische Umsetzung mit  $AlMe_2Cl$ . Auf ähnliche Weise wurde unter Verwendung von  $AlCl_3$  als Aluminiumpräkursor auch das entsprechenden Halogenid-Derivat hergestellt, wobei die erhöhte Elektrophilie des Aluminiumzentrums durch eine  $\eta^2$ -Koordination des Cp-Rings und eine zusätzliche  $\eta^1$ -Koordination der Amino-Funktion ausgeglichen wird.

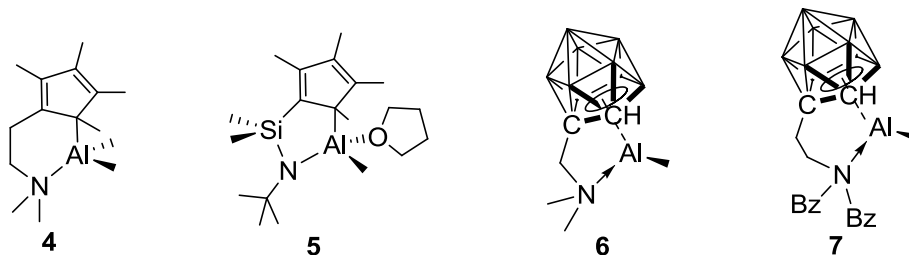


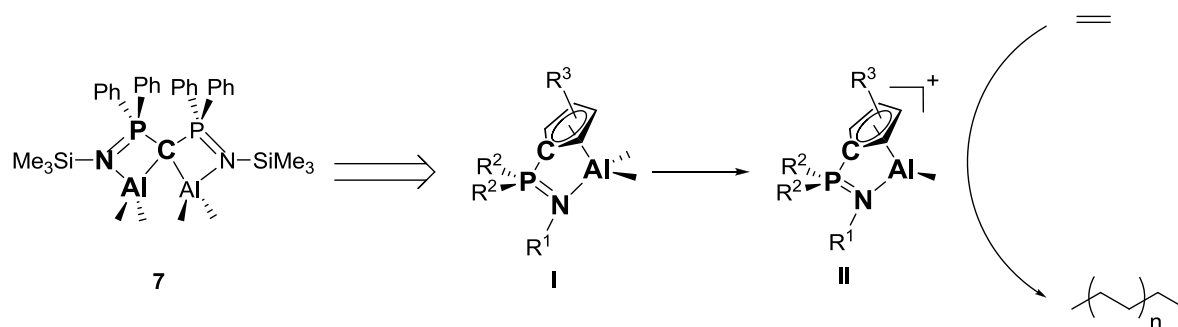
Abbildung 2: Bisher beschriebene CG-artige Komplexe des Aluminiums (Bz = Benzyl-).

Pionierarbeit auf dem Gebiet der CG-Komplexe von Hauptgruppenelementen wurde von der Arbeitsgruppe um COWLEY geleistet.<sup>[37]</sup> Ihnen gelang die erstmalige Darstellung eines CG-Aluminium-Komplexes mit dem etablierten Cyclopentadienylsilylamido-Liganden **5** via Salzmetathese des entsprechenden Magnesiumsalzes mit  $AlMeCl_2$ .<sup>[38]</sup> Der dargestellte Komplex zeigt wie der weitaus weniger gespannte CG-artige<sup>[39]</sup> Aluminium-Komplex von JUTZI und DAHLHAUS einen  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus.<sup>[36]</sup> Der erste CG-Komplex des Aluminiums mit einer  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination **6** wurde von SON *et al.* via Alkaneliminierung synthetisiert.<sup>[40]</sup> Dabei wurde der Effekt ausgenutzt, dass die Dimethylamino-Funktion deutlich schwächere Donor-Eigenschaften als die Amido-Funktion besitzt, wodurch die  $\pi$ -Wechselwirkung mit der als Cp-Analogen verwendeten Dicarbolld-Einheit maximiert wird. Die starke  $\pi$ -Bindung zwischen der Dicarbolld-Einheit und dem Aluminium-Zentrum wird durch den geringen Bindungsabstand des Aluminiumatoms zum Zentrum des Carborans untermauert. Des Weiteren zeigen DFT-Rechnungen, dass die Wechselwirkung der Dicarbolld-Einheit mit dem Aluminium-Zentrum stärker ist als die potentielle Wechselwirkung in einem isoelektronischen, einfach positiv geladenen Komplex, indem die Dicarbolld-Einheit durch einen Cp-Ring ersetzt wurde. Der analog aufgebaute ethylenverbrückte Aluminium-Komplex **7** war über die Methaneliminierungsroute nicht zugänglich. Die Darstellung gelang durch Transmetallierungsreaktion zwischen der Bis(dimethylamido)-Spezies des entsprechenden CGCs des Titans und  $AlMe_3$ .<sup>[41]</sup>

## 2 Konzept

Die bisher in der Ethen-Polymerisation eingesetzten Aluminium-Präkatalysatoren basieren hauptsächlich auf dreifach koordinierten kationischen Spezies mit Chelatliganden, die über zwei harte Donoratome wie Stickstoff oder Sauerstoff an das Metallzentrum koordiniert sind. Die niedrige Koordinationszahl zielt in Richtung einer hohen elektrophilen Reaktivität für die Polymerisation unpolarer Monomerbausteine. Hingegen trägt die chelatartige Koordination von „harten“ Donoren dazu bei, dass die hochreaktiven und zum Teil instabilen Aluminium-Spezies kein „*ligand scrambling*“ durchlaufen.<sup>[42]</sup> Mit Ausnahme des von der Arbeitsgruppe um PAPPALARDO in der Ethenpolymerisation eingesetzten *N,N*-Dimethylethylen-cyclopentadienyl-Liganden<sup>[27]</sup> spielten Cyclopentadienylverbindungen bisher in diesem Teilbereich der Aluminiumchemie keine Rolle. Dies ist nur schwer nachvollziehbar, da der Cp-Ligand in der übergangsmetallbasierten Polymerisationskatalyse das dominierende Ligandmotiv ist. Auch in der Aluminiumchemie ist die stabilisierende Funktion des Cp-Liganden auf kationische Spezies gut dokumentiert. Die hohe LEWIS-Acidität von kationischen Aluminocenium-Derivaten wurde in zahlreichen Publikationen für verschiedene kationische Polymerisationsreaktionen genutzt.<sup>[43]</sup> Der Austausch eines Cp-Liganden in einem solchen Aluminocenium gegen einen neutralen, zu einer Cp-Einheit verlinkten Liganden mit harter Donorfunktion sollte in der Lage sein dreifach koordinierte kationische Spezies zu stabilisieren. In Folge des größeren Öffnungswinkels sollte in solchen Komplexen die LEWIS-Acidität erhöht und somit die Substratkoordination begünstigt werden.

Die von PAPPALARDO in der Ethenpolymerisation eingesetzten *N,N*-Dimethylethylen-cyclopentadienyl-Liganden<sup>[27]</sup> zeigten ein hohes Potential in der Stabilisierung kationischer Aluminium-Spezies, lieferten allerdings schlechte Aktivitäten in der Ethenpolymerisation. Eine sinnvolle Weiterentwicklung des Ligandenregimes würde die *ansa*-Funktion im Sinne eines besser zugänglichen Metallzentrums verkürzen und die Elektronendonorkapazität der verlinkten Donorfunktion erhöhen, um eine Stabilisierung des nun sterisch weitaus offeneren Kations zu ermöglichen. Der bisher mit großem Abstand aktivste aluminiumbasierte Präkatalysator stellt das Aluminiumbis(iminophosphorano)methanid **7** dar (Schema 1). Der Komplex basiert auf einem *spirozyklischen* zentral gelegenen Kohlenstoffatom, welches von zwei phosphazenenkoordinierten  $\text{AlMe}_2$ -Gruppen flankiert ist. Die Nachahmung dieser Funktionalität unter Einbau in ein verlinktes Cyclopentadienyl-System führt direkt zu dem von SUNDERMEYER und Mitarbeitern etablierten Cyclopentadienylphosphazen-Liganden.



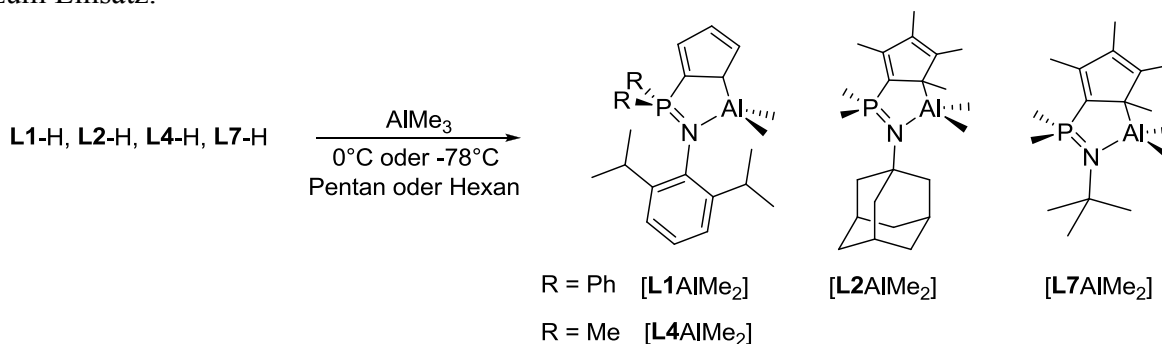
**Schema 1:** Konzeptionelle Ableitung eines aussichtsreichen phosphazenverlinkten Cp-Aluminiumkomplexes für die Ethenpolymerisation ausgehend vom etablierten Aluminiumbis(iminophosphorano)methanid **7**.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollten Komplexe des Typs **I** synthetisiert und deren strukturelle Eigenschaften untersucht werden. Durch geeignete Cokatalysatoren sollten kationische Spezies **II** generiert, charakterisiert und in Bezug auf deren Stabilität und Eignung für die Polymerisationskatalyse getestet werden.

### 3 CpPN-Aluminium-Komplexe

Die erstmalige Darstellung und rudimentäre Charakterisierung von CpPN-Aluminium-Komplexen geht auf Arbeiten von F. LAQUAI<sup>[44]</sup> zurück. Über den Weg der Salzmetathese gelang diesem die Synthese der Komplexe  $[\text{L2AlEt}_2]$  ( $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ) und  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NSiMe}_3)\text{AlEt}_2]$ . In der eigenen Diplomarbeit gelang die Darstellung und vollständige Charakterisierung der Methylspezies  $[\text{L1AlMe}_2]$  ( $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ) und  $[\text{L2AlMe}_2]$  über den Weg der Methaneliminierung.<sup>[45]</sup>

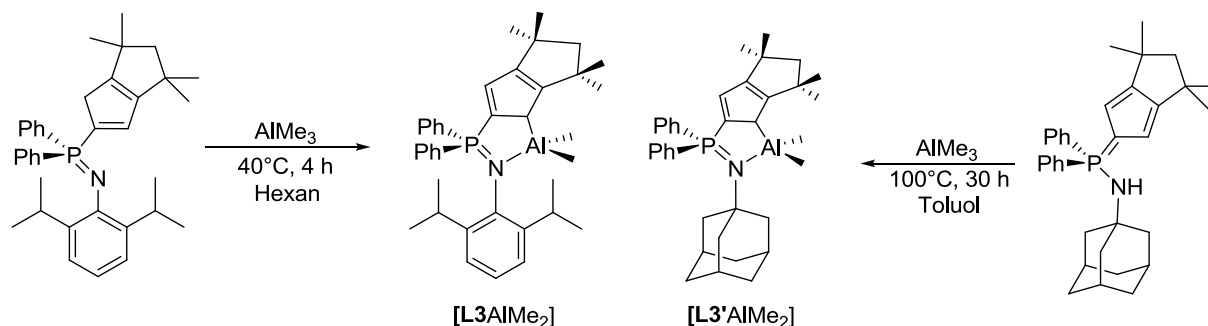
Das entwickelte Syntheseprotokoll für  $[\text{L1AlMe}_2]$  und  $[\text{L2AlMe}_2]$  basiert auf der Umsetzung von 1.5 eq  $\text{AlMe}_3$  mit 1.0 eq des entsprechendem Liganden bei  $-78^\circ\text{C}$  in Hexan. Das überschüssige Trimethylaluminium kann aufgrund seiner leichten Flüchtigkeit (Sdp.  $125\text{--}126^\circ\text{C}$ )<sup>[46]</sup> bei der Aufarbeitung problemlos im Feinvakuum entfernt werden. Eine eventuell nötige Aufreinigung gelingt durch Kristallisation aus kaltem Hexan oder Pentan. Auf analoge Weise gelang auch die Darstellung der Verbindungen  $[\text{L4AlMe}_2]$  ( $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ) und  $[\text{L7AlMe}_2]$  ( $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ ). Bei der Darstellung von  $[\text{L7AlMe}_2]$  wurde gezeigt, dass Hexan erwartungsgemäß auch durch Pentan substituiert werden kann und Reaktionstemperaturen von  $0^\circ\text{C}$  vollkommen ausreichend für eine selektive Reaktion sind. Für die Synthese der CpPN-Aluminium-Komplexe mit den sterisch deutlich anspruchsvolleren  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Systemen mussten die Reaktionsbedingungen ein wenig angepasst werden, da diese wie bereits aus der analogen Zirkoniumchemie bekannt, über eine kinetisch deutlich reduzierte Acidität verfügen. Die Darstellung von  $[\text{L3AlMe}_2]$  ( $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ) gelang bei  $40^\circ\text{C}$  in Hexan unter Verwendung von 2.0 eq  $\text{AlMe}_3$ . Bei der Synthese von  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  ( $\text{L3}' = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ) kamen noch deutlich drastischere Reaktionsbedingungen zum Einsatz.



**Schema 2:** Darstellung der CpPN-Aluminium-Komplexe  $[\text{LXAlMe}_2]$  mit  $\text{X} = 1, 2, 4, 7$ .

Bei  $100^\circ\text{C}$  in toluolischer Lösung war ein vollständiger Umsatz des Liganden erst nach 30 h Reaktionszeit zu beobachten. Diese harschen Reaktionsbedingungen unter denen selektiv, ohne Bildung von Neben- oder Zersetzungsprodukten, der gewünschte Aluminium-Komplex

[L3'AlMe<sub>2</sub>] gewonnen werden konnte, zeigen die sehr hohe thermische Stabilität solcher Aluminiumverbindungen mit sterisch anspruchsvollen CpPN-Systemen.

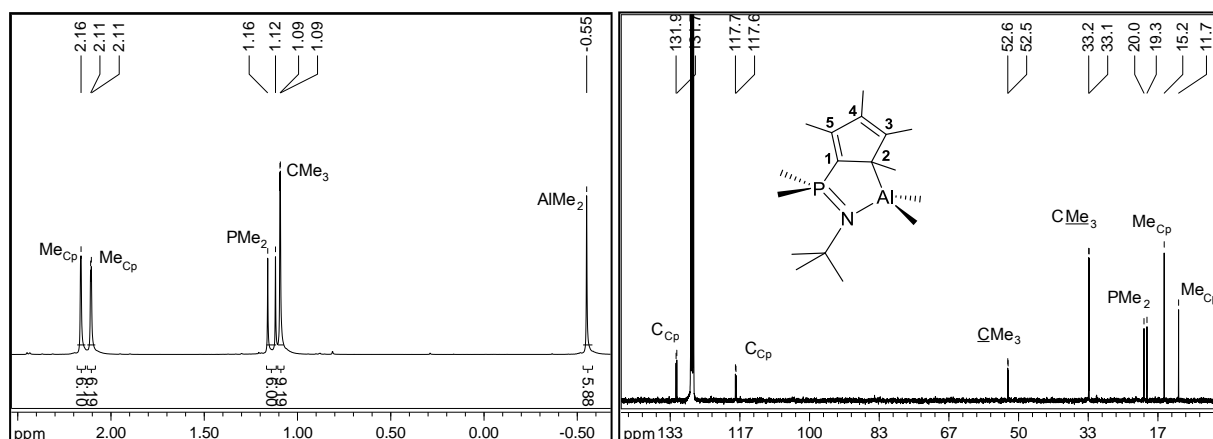


**Schema 3:** Veränderte Reaktionsbedingungen für die Darstellung der CpPN-Aluminium-Komplexe  $[\text{L3AlMe}_2]$  (links) und  $[\text{L3'AlMe}_2]$  (rechts).

Alle dargestellten Komplexe sind bei RT als Feststoffe thermisch stabil. In aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln wurde bei RT *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nach einwöchiger Lagerung bei  $+4^\circ\text{C}$  ebenfalls kein thermischer Zerfall beobachtet. Die Verbindungen sind sowohl als Feststoff als auch in Lösung sehr empfindlich gegenüber Oxidation und Hydrolyse.  $[\text{L7AlMe}_2]$  zeigt beim Erhitzen auf  $50^\circ\text{C}$  eine sehr langsame thermische Zersetzung und ist somit erwartungsgemäß thermisch deutlich instabiler als der analoge Komplex  $[\text{L3'AlMe}_2]$  mit dem sterisch anspruchsvolleren Ligandenregime. Die Komplexe wurden gemäß NMR-spektroskopischer Analyse in hoher Reinheit erhalten. Mit Ausnahme des Komplexes  $[\text{L4AlMe}_2]$  wurden alle Verbindungen ebenso kristallographisch charakterisiert. Massenspektrometrisch wurde nur für die Verbindung  $[\text{L7AlMe}_2]$  ein Molekulationenpeak gefunden, wohingegen für alle anderen Komplexe das betreffende ionisierte Ligandsignal detektiert werden konnte. Bei den Resultaten der durchgeführten Elementaranalysen fällt auf, dass die Kohlenstoffgehalte um ca. 1-3% zu niedrig sind. Da diese Abweichungen auch bei der Einreichung von Einkristallproben auftraten, wird vermutet dass die bei der Elementaranalyse verwendeten Verbrennungstemperaturen zur anteiligen Bildung von schwer flüchtigen Aluminiumcarbiden geführt haben, wodurch der detektierbare Kohlenstoffanteil reduziert worden ist.

### 3.1 NMR-Charakterisierung

Die NMR-Charakterisierung wurde für alle Komplexe in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegen im Bereich zwischen 13.9-25.3 ppm. Tendenziell sind die Signale für die Komplexe mit Dip-Substituenten am Stickstoffatom gegenüber den betreffenden Liganden etwas zu höherem Feld verschoben (Ausnahme  $\text{L3'-H}$  ( $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2\text{NDip}$ ), welches als Iminophosphoran vorliegt), während die Aluminium-Komplexe mit Adamantyl-Substituenten etwa im gleichen Verschiebungsbereich wie die entsprechenden Liganden Resonanzen zeigen. In Abbildung 3 ist exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $[\text{L7AlMe}_2]$  dargestellt.



**Abbildung 3:** links:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{L7AlMe}_2]$ ; rechts: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{L7AlMe}_2]$ .

Relevante chemische Verschiebungen der dargestellten Komplexe in den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet. Alle dargestellten CpPN-Aluminium-Komplexe zeigen bei RT  $C_s$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala. Für die  $H_{\text{Cp}}$ - und  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen werden jeweils zwei und für die  $\text{PMe}_2$ - und  $\text{AlMe}_2$ -Protonen jeweils ein Signal gefunden. Gleiches gilt für die betreffenden Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (das Signal des *ipso*-C-Atoms konnte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund einer zu schwachen Signalintensität nur für den Komplex  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  detektiert werden). Die  $\text{AlMe}_2$ -Protonen erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen -0.24 bis -0.70 ppm und sind ähnlich wie die Signale für die betreffenden Kohlenstoffatome mit -5.3 bis -10.6 ppm recht weit im negativen Bereich der NMR-Skala. Die Resonanzen liegen in einem vergleichbaren Bereich wie sie für den ähnlich aufgebauten CpSiN-Komplex gefunden werden (Verbindung **5**, Abbildung 2, Kapitel 1.3).<sup>[38]</sup>

**Tabelle 1:** Relevante  $^1\text{H}$ -/ $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen  $[\text{LXAlMe}_2]$  mit **X** = **1**, **4**, **3** (in ppm).\*

	$[\text{L1AlMe}_2]$	$[\text{L4AlMe}_2]$	$[\text{L3AlMe}_2]$
<b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b>			
$\text{AlMe}_2$	-0.24	-0.70	-0.36
$\text{PMe}_2$	/	0.95	/
$H_{\text{Cp}}$	6.71/7.36	6.40/7.09	6.11
$\text{CH}_{\text{Dip}}$	3.77	3.46	3.63
$\text{CH}_3(\text{Dip})$	0.49/1.37	1.13/1.20	0.33/1.24
$\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$	/	/	2.26
<b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR</b>			
$\text{AlMe}_2$	-6.9	-10.6	-8.6
$\text{PMe}_2$	/	14.6	/
$\text{C}_{\text{Cp}}$	109.0/128.3	105.1/108.8	99.1/158.0
$\text{CH}_{\text{Dip}}$	28.7	27.9	28.7
$\text{CH}_3(\text{Dip})$	22.6/26.7	23.6/26.9	22.7/26.6
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b>	23.3	25.3	21.7

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}i\text{Bu}$ .

**Tabelle 2:** Relevante  $^1\text{H}$ -/ $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen  $[\text{LXAlMe}_2]$  mit  $\text{X} = 2, 7, 3'$  (in ppm). \*

	$[\text{L2AlMe}_2]$	$[\text{L7AlMe}_2]$	$[\text{L3'AlMe}_2]$
$^1\text{H}$ -NMR			
$\text{AlMe}_2$	-0.49	-0.55	-0.29
$\text{PMe}_2$	1.17	1.14	/
$\text{Me}_{\text{Cp}}$	2.12/2.21	2.11/2.16	/
$\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$	/	/	2.21
$\text{H}_{\text{Cp}}$	/	/	5.66
$^{13}\text{C}$ -NMR			
$\text{AlMe}_2$	-5.3	-7.4	-6.5
$\text{PMe}_2$	20.5	19.6	/
$\text{C}_{\text{Cp}}(\text{ipso})$	/	/	111.8
$\text{C}_{\text{Cp}}$	118.3/131.6	117.7/131.8	97.0/155.3
$^{31}\text{P}$ -NMR	21.7	22.6	13.9

Die CpPN-Komplexe, an deren Phosphazenen-Stickstoffatom ein Dip-Substituent gebunden ist, zeigen sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum je zwei Resonanzen für die Methyl-Protonen (Integral 6) bzw. Methyl-Kohlenstoffatome der *iso*-Propyl-Gruppen:  $[\text{L1AlMe}_2]$ ,  $\delta_{\text{H}} = 0.49/1.37$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 22.6/26.7$  ppm;  $[\text{L4AlMe}_2]$ ,  $\delta_{\text{H}} = 1.13/1.20$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 23.6/26.9$  ppm;  $[\text{L3AlMe}_2]$ ,  $\delta_{\text{H}} = 0.33/1.24$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 22.7/26.6$  ppm. Dies indiziert eine eingeschränkte Rotation um die N-C<sub>Ar</sub>-Bindung des Dip-Restes, in deren Folge die Komplexe neben den beiden ohnehin vorhandenen prochiralen Zentren (Ar-CHMe<sub>A</sub>Me<sub>A'</sub>) auch eine prochirale Achse<sup>[47]</sup> enthalten, wodurch die Methylgruppen in den *iso*-Propyl-Resten jeweils diastereotop zueinander sind (Ar-CHMe<sub>A</sub>Me<sub>B</sub>).<sup>[48,49]</sup> Die Komplexe  $[\text{L1AlMe}_2]$  und  $[\text{L3AlMe}_2]$  weisen zudem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr große Differenzen zwischen den beiden Signalen für die anisochronen Methyl-Protonen auf:  $\Delta\delta = 0.88\text{--}0.91$  ppm. Dies wird auf fixierte „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkungen jeweils zweier Me<sub>Dip</sub>-Gruppen auf gegenüberliegenden Seiten des Dip-Substituenten mit dem aromatischen System der beiden Phenylringe zurückgeführt und setzt eine eingeschränkte Rotation um die C<sub>iPr</sub>-C<sub>Dip</sub>-Achse voraus. Dadurch werden die betreffenden Me<sub>Dip</sub>-Gruppen, die an dieser Wechselwirkung partizipieren, durch den aromatischen Ringstrom des Phenylrestes abgeschirmt (detaillierte Diskussion dieses sogenannten „Paraphan“-Effektes im Abschnitt CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 5.1). Eine starke intramolekulare Wechselwirkung zwischen einer Me<sub>Dip</sub>-Gruppe und dem aromatischen System jeweils eines Phenylrings wird auch in den Kristallstrukturen der Verbindungen  $[\text{L1AlMe}_2]$  und  $[\text{L3AlMe}_2]$  beobachtet (siehe Kapitel 3.2). Sowohl die Signalaufspaltungen in je zwei Resonanzen als auch die großen Differenzen zwischen den Verschiebungswerten der Me<sub>A</sub>Me<sub>B</sub>CH-Gruppen wurden bereits anhand von C<sub>s</sub>-symmetrischen Seltenerdmetall-Komplexen mit den jeweils gleichen CpPN-Liganden beobachtet.<sup>[50]</sup> Die eingeschränkten Rotationen um die N-C<sub>Ar</sub>- bzw. z. T. auch C<sub>iPr</sub>-C<sub>Dip</sub>-Bindungen sind ein Beleg für die hohe Rigidität der betreffenden CpPN-Komplexe. Aus dem relativ kleinen Ionenradius des Aluminium(III)-Ions (53 pm; KZ = 4)<sup>[51]</sup> resultieren kurze

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3'} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .



Abstände zu den Haftatomen des Ligandenregimes, wodurch eine sehr kompakte Koordinationssphäre induziert wird.

Die Cp-Protonen erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen 6.11 und 7.36 ppm und sind gegenüber den von *JUTZI et al.* beschriebenen CG-artigen Komplex  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{AlMe}_2]$  (5.39–6.21 ppm),<sup>[52]</sup> deutlich zu tieferem Feld verschoben. Beim Vergleich der chemischen Verschiebung der Cp-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Komplexe mit unsubstituiertem Cp-Ring mit den Cp-Protonen der zugehörigen Liganden fällt auf, dass erstens die Signale zu tieferem Feld verschoben sind und zweitens die Verschiebungsdifferenzen zwischen den 2-/5-Cp- und den 3-/4-Cp-Protonen (Nummerierung der Cp-Einheit siehe Molekülstruktur in Abbildung 3) deutlich größer sind:  $[\text{L1AlMe}_2]$ ,  $\Delta_{\text{Cp}} = 0.65$  ppm; **L1-H**,  $\Delta_{\text{Cp}} = 0.14$  ppm;  $[\text{L4AlMe}_2]$ ,  $\Delta_{\text{Cp}} = 0.69$  ppm; **L4-H**,  $\Delta_{\text{Cp}} = 0.19$  ppm. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass an der Koordination an das Aluminiumzentrum die Atome  $\text{C}_p(3)$  und  $\text{C}_p(4)$  nicht beteiligt sind. Diese Vergrößerung der Verschiebungsdifferenz zeigt sich ebenso im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die Signale der betreffenden  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome:  $[\text{L1AlMe}_2]$ ,  $\Delta_{\text{Cp}} = 19.3$  ppm; **L1-H**,  $\Delta_{\text{Cp}} = 2.1$  ppm, wobei der Effekt hier für den Komplex mit dem Liganden **L4-H** nur schwach ausgeprägt ist:  $[\text{L4AlMe}_2]$ ,  $\Delta_{\text{Cp}} = 3.7$  ppm; **L4-H**,  $\Delta_{\text{Cp}} = 1.5$  ppm. Der gleiche Effekt wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auch bei den Komplexen mit  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Einheit beobachtet:  $[\text{L2AlMe}_2]$ ,  $\Delta_{\text{Cp}} = 13.3$  ppm; **L2-H**,  $\Delta_{\text{Cp}} = 2.3$  ppm;  $[\text{L7AlMe}_2]$ ,  $\Delta_{\text{Cp}} = 14.1$  ppm; **L7-H**,  $\Delta_{\text{Cp}} = 1.9$  ppm. Die Signale für die beiden Kohlenstoffatome der Cp-Einheit in 2- und 5-Position sind dabei für alle Aluminium-Komplexe gegenüber dem betreffenden protonierten Liganden hochfeldverschoben, während die Resonanzen für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome in 3- und 4-Position signifikant zu tieferem Feld verschoben sind. Die Resonanz für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom des Komplexes  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  liegt bei 111.8 ppm und ist somit um 18.1 ppm gegenüber der betreffenden Resonanz im protonierten Liganden zu tieferem Feld verschoben.

Die Protonen des Cp-Rings der Komplexe mit  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Einheit  $[\text{L3AlMe}_2]$  und  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit 6.11 ppm und 5.66 ppm gegenüber dem betreffenden Liganden **L3-H** mit 6.77 ppm und **L3'-H** mit 6.17 ppm sogar etwas zu höherem Feld verschoben. Für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des annelierten, gesättigten  $\text{C}_5$ -Rings wird im Gegensatz zu entsprechenden Komplexen der Seltenerdmetalle<sup>[53]</sup> je nur ein Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 2.26  $[\text{L3AlMe}_2]$  bzw. 2.21  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  ppm gefunden. Dies zeigt, dass die beiden Methylen-Protonen auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent sind, was darauf zurückzuführen ist, dass die betreffenden Protonen, aufgrund der geringen Haptizität, mit welcher der  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Ring an das Aluminiumzentrum gebunden ist und des kleineren Ionenradius des Aluminiumions, relativ weit entfernt vom Metallzentrum sind und somit von der Umgebung des Metallzentrums nicht beeinflusst werden.

Wie bereits erwähnt, zeigen alle untersuchten CpPN-Aluminium-Komplexe bei RT  $\text{C}_s$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala. Dies steht in Kontrast zu den im Festkörper nachgewiesenen  $\text{C}_1$ -symmetrischen  $\eta^1:\eta^1$ -koordinierten Strukturen (siehe Kapitel 3.2). Alle Verbindungen sind somit in Lösung hoch dynamisch und zeigen wie die literaturbekannten Dialkyl(cyclopentadienyl)aluminium-Verbindungen fluktuierendes Verhalten.<sup>[54]</sup>

Fluktuierende Molekülstrukturen kommen bei metallorganischen Verbindungen sehr häufig vor und sind dementsprechend gut untersucht.<sup>[55]</sup> Für die Aufklärung der dynamischen Prozesse ist es von Relevanz, in welchem Koordinationsmodus die Cp-Einheit in Lösung unter gegebenen Bedingungen an das Aluminiumzentrum koordiniert ist. Um Informationen darüber zu erhalten, wurden  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von allen dargestellten Aluminium-Komplexen aufgenommen. Der  $^{27}\text{Al}$ -Kern weist eine natürliche Isotopenhäufigkeit von 100% auf und zeichnet sich mit einem Kernspin von 5/2, trotz seines ausgeprägten Quadrupolmomentes, durch eine hohe Empfindlichkeit sowie ein relativ günstiges Verhältnis von Linienbreite zu Spektralbereich (-200 bis + 200 ppm) aus.<sup>[56,57]</sup>  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie ist eine aussagekräftige Methode für die Bestimmung von Koordinationsmodi von Aluminiumspezies in Lösung. Die Arbeitsgruppe um BENN<sup>[58]</sup> hat gezeigt, dass die Koordinationszahl eines Aluminiumzentrums mit der chemischen Verschiebung im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum korreliert, wobei die Verschiebung umso höher (tieffeldverschobener) ist, je niedriger die Koordinationszahl. JUTZI *et al.*<sup>[59]</sup> zeigten, dass diese Korrelation auch auf verlinkte Cyclopentadienyl-Verbindungen angewandt werden kann. Demnach werden für vierfach koordinierte Aluminiumspezies Signale im Bereich von 150 ppm gefunden, während 5- oder 6-fach koordinierte Komplexe mit  $\eta^2$ - oder  $\eta^3$ -Koordination der Cp-Einheit Resonanzen um 60 ppm aufweisen.

Die experimentell gefundenen chemischen Verschiebungen bei RT sowie berechnete Halbwertsbreiten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Chemische Verschiebungen der Komplexe  $[\text{LXAlMe}_2]$  mit **X** = **1**, **2**, **3**, **3'**, **4**, **7**.

	$\delta_{\text{Al}} / \text{ppm}^1$	KZ	$\omega_{1/2}^2 / \text{Hz}$	$\delta_{\text{Al}} / \text{ppm}^3$	KZ	$\delta_{\text{Al}} / \text{ppm}^4$	KZ
$[\text{L1AlMe}_2]$	72.7	5-6	5750	60.6	5-6	151.2	4
$[\text{L2AlMe}_2]$	144.3	4	5950	/		/	
$[\text{L3AlMe}_2]$	64.3	5-6	6550	/		/	
$[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$	51.6	5-6	7950	/		/	
$[\text{L4AlMe}_2]$	134.5	4	5700	62.2	5-6	156.5	4
$[\text{L7AlMe}_2]$	153.3	4	2750	62.5	5-6	155.9	4

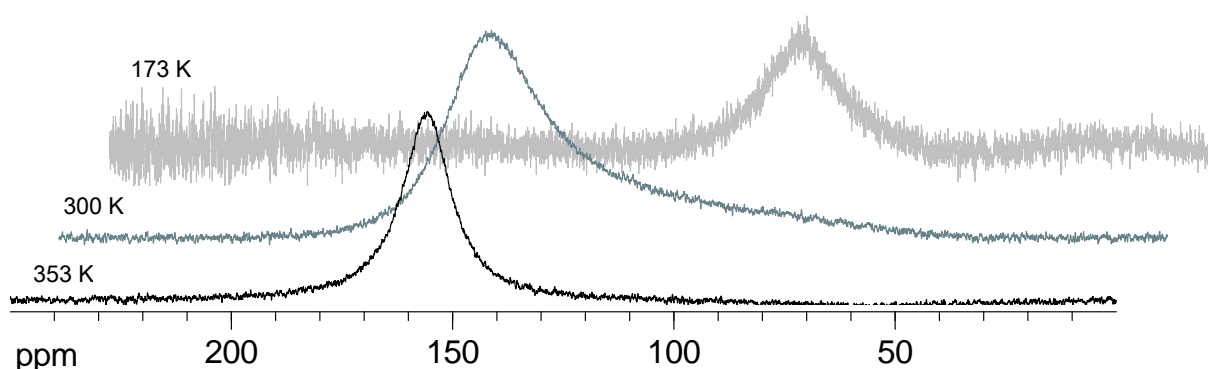
<sup>1</sup> = 300 K, 130.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; <sup>2</sup> ( $\omega_{1/2}$ ) = Halbwertsbreite; <sup>3</sup> = 193 K, 130.3 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol; <sup>4</sup> = 353 K, 130.3 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol.

Bei RT zeigen alle Komplexe mit einem Phenylsubstituenten am Phosphoratom ( $[\text{L1AlMe}_2]$ ,  $[\text{L3AlMe}_2]$  und  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$ ) Signale, die für fünf- oder sechsfach koordinierte Spezies erwartet werden. Dies zeigt, dass bei diesen Komplexen eine  $\eta^2$ - oder  $\eta^3$ -Koordination der Cp-Einheit dominiert. Hingegen werden für die Komplexe mit methylsubstituiertem Phosphoratom ( $[\text{L2AlMe}_2]$ ,\*  $[\text{L4AlMe}_2]$  und  $[\text{L7AlMe}_2]$ ) Verschiebungswerte erhalten, die als Hauptspezies jeweils einem vierfach- und damit  $\eta^1$ -Cp-koordinierten Aluminiumzentrum zugesprochen werden können. Es sei darauf hingewiesen, dass aufgrund der großen Bandenbreiten im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum und der zu erwartenden geringen Energiebarrieren zwischen CpPN-Aluminium-Komplexen mit verschiedenen Cp-Haptizitäten die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren nur Hinweise auf die in Lösung dominierende bzw. die dominierenden Spezies

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NBu}$ .

geben können. Ein geringer Anteil von Spezies, in denen die Cp-Einheit mit einer anderen Haptizität an das Aluminiumatom gebunden ist, kann nicht ausgeschlossen werden.

Um festzustellen, ob die Koordinationsmodi temperaturabhängig sind, wurden repräsentativ von den Komplexen  $[\text{LXAlMe}_2]$  mit  $\text{X} = 1, 4$  und  $7$  VT- $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren bei 193 K und 353 K aufgenommen. Bei 353 K wird für den Komplex  $[\text{L1AlMe}_2]$  mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{Al}} = 151.2$  ppm ein Wert gefunden, der zeigt, dass bei hohen Temperaturen eine  $\eta^1$ -Koordination gegenüber einer  $\eta^2$ - bzw.  $\eta^3$ -Koordination bevorzugt ist, während die Komplexe  $[\text{L4AlMe}_2]$  und  $[\text{L7AlMe}_2]$  bei niedrigen Temperaturen, den chemischen Verschiebungen nach, von einem vierfach in einen fünf- bzw. sechsfach koordinierten Komplex übergehen. In Abbildung 6 sind die für den Komplex  $[\text{L7AlMe}_2]$  bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren abgebildet.



**Abbildung 4:**  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren (130.3 MHz,  $d^8$ -Toluol) bei 137 K, 300 K und 353 K für den Komplex  $[\text{L7AlMe}_2]$ .

Die gefundenen Halbwertsbreiten liegen mit 2750–7950 Hz in einem Bereich, wie er auch für andere Aluminium-Komplexe gefunden wird.<sup>[60]</sup> Der Befund, dass bei höheren Temperaturen schärfere Signale detektiert werden, ist literaturbekannt und darauf zurückzuführen, dass die Halbwertsbreite eines NMR-Signals bei der Vermessung von Quadrupol-Kernen mit der Beweglichkeit des Moleküls sinkt.<sup>[58a]</sup>

Als Ergebnis der VT- $^{27}\text{Al}$ -NMR-Studien bleibt festzuhalten, dass sich unabhängig vom präferierten Koordinationsmodus der Cp-Einheit bei RT, welcher in Abhängigkeit vom jeweiligen CpPN-Ligandensystem  $\eta^1$  oder  $\eta^{2/3}$  ist, der generelle Trend zeigt, dass bei hohen Temperaturen eine  $\eta^1$ - und bei niedrigen Temperaturen eine  $\eta^{2/3}$ -Koordination der Cp-Einheit bevorzugt ist. Der bevorzugte Koordinationsmodus der Cp-Einheit ist relevant, um Aussagen über die moleküldynamischen Prozesse treffen zu können, die zu einer  $C_5$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala führen. Prinzipiell könnte die Moleküldynamik auf sigmatrope, haptotrope oder dyotrope Umlagerungen zurückzuführen sein, wobei für Cyclopentadienylverbindungen des Aluminiums letztere keine bedeutsame Rolle spielen. Sigmatrope Umlagerungen in Cyclopentadienyl-Aluminiumverbindungen sind dadurch geprägt, dass [1,5]-metallotrope Umlagerungen deutlich schneller vonstatten gehen als [1,5]-H-Shifts, wodurch i. d. R. nur das Isomer mit allylisch gebundenem Aluminiumfragment gefunden wird.<sup>[61]</sup> Ausgehend von einer  $\eta^1$ -Cp-koordinierten Spezies wären [1,5]-aluminotrope Umlagerungen eine naheliegende Möglichkeit, da deren Aktivierungsenergien i. d. R. unter 5 kcal/mol liegen.<sup>[54]</sup> Nahezu ausgeschlossen werden können symmetrieverbotene sigmatrope  $\eta^1 \leftrightarrow \eta^3$ -

Umlagerungen.<sup>[62]</sup> Neben sigmatropen spielen haptotrope Cp-Umlagerungen für Aluminium eine sehr wichtige Rolle, wobei sich die verschiedenen Haptomere üblicherweise ebenfalls nur marginal in ihrer thermodynamischen Stabilität unterscheiden.<sup>[5]</sup>  $\eta^1 \leftrightarrow \eta^5$ -Umlagerungen sollten aufgrund der kurzen *ansa*-Brücke und der damit verbundenen Spannung ausgeschlossen werden können. Eine Möglichkeit wären haptotrope 1,3-Allyl-Shifts, welche über eine  $\eta^3$ -koordinierte Zwischenstufe verlaufen.<sup>[63]</sup> Ausgehend von einer  $\eta^2$ -Cp-koordinierten Aluminium-Spezies sollten allerdings  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3$ -Umlagerungen energetisch favorisiert sein.<sup>[64]</sup> Solche  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3$ -Umlagerungen werden z. B. für  $[(C_5H_5)_2Al]$  in der Gasphase postuliert.<sup>[65]</sup>

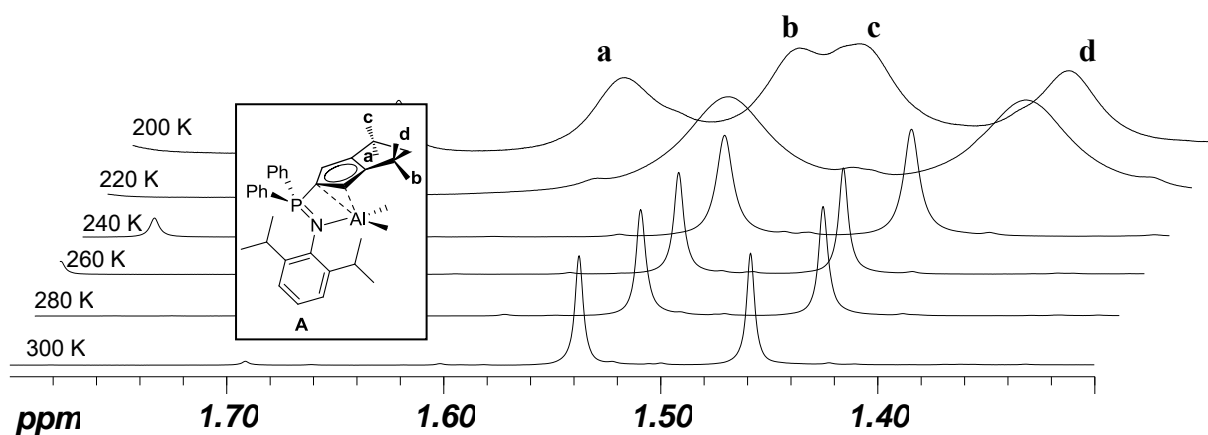
Die bisherigen Ausführungen verdeutlichen, dass eine Reihe unterschiedlicher moleküldynamischer Prozesse in Frage kommen, wobei durch die geringen Energiebarrieren für sigmatrope und haptotrope Umlagerungen NMR-spektroskopische Untersuchungen erschwert werden. Dennoch wurde in Einzelfällen beschrieben, dass die Verlinkung eines Cp-Rings mit einer zweiten Donorfunktion (weitere Cp-Einheit<sup>[66]</sup> oder Amido-Funktion)<sup>[38]</sup> und chelatartige Koordination dieser ambidenten Liganden an ein Aluminiumzentrum, die sigma- und/oder haptotropen Umlagerungen so stark verlangsamte, dass sie auf der NMR-Zeitskala bei niedrigen Temperaturen untersucht werden konnten.

Alle dargestellten CpPN-Aluminiumkomplexe wurden deswegen einer VT-<sup>1</sup>H- und VT-<sup>31</sup>P-NMR-Untersuchung unterzogen. Dabei zeigte sich für die Aluminiumkomplexe mit C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>-Einheit am Phosphoratom bis 193 K in d<sup>8</sup>-Toluol keine beobachtbare Veränderung der Signalaufspaltungen. Der Komplex [L7AlMe<sub>2</sub>]<sup>\*</sup> konnte aufgrund seiner guten Löslichkeit in Toluol sogar bis 173 K untersucht werden, was allerdings immernoch nicht ausreichte, um eine signifikante Signalverbreiterung oder gar eine Signaldekoaleszenz zu erreichen. Aussagekräftiger waren die VT-<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen an den Komplexen mit dem Cp<sup>TM</sup>-Liganden. Während der Komplex [L3<sup>\*</sup>AlMe<sub>2</sub>] bei 188 K bereits sehr breite Signale für die AlMe<sub>2</sub>- und H<sub>Cp</sub>-Protonen zeigte, gelang es bei dem Komplex [L3AlMe<sub>2</sub>] bei 200 K den Koaleszenzpunkt zu unterschreiten. Bei 220 K tritt bereits eine signifikante Signalverbreiterung der meisten Resonanzen ein und bei 200 K spalten alle Signale mit Ausnahme der CH<sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe auf. Bei der nun folgenden Diskussion soll der Fokus auf die Signale gelegt werden, die unterhalb des Koaleszenzpunktes keine signifikante Signalüberlappung zeigen und aus denen somit klare Aussagen für die Charakteristik der Moleküldynamik herausgearbeitet werden können.

In Abbildung 5 ist der Teilbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums abgebildet, in dem die CH<sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen detektiert werden. Bei Raumtemperatur wird, übereinstimmend mit der beobachteten Molekülsymmetrie auf der NMR-Zeitskala, jeweils ein Signal für die beiden *endo*- (**a** und **b**) und *exo*-ständigen (**c** und **d**) Methylgruppen erhalten. Zwischen 300 bis 240 K wird eine langsame Verbreiterung der beiden Resonanzen beobachtet. Bei 220 K tritt eine extreme Verbreiterung ein und bei 200 K spalten die beiden Signale schließlich in vier neue Signale auf. Die Aufspaltung in vier Signale indiziert, dass neben der *exo*-/*endo*-Separierung sich nun auch die Methylgruppen an den unterschiedlichen Seiten des annellierten Fünferings unterscheiden. Dieses Signalmuster wäre sowohl mit einer

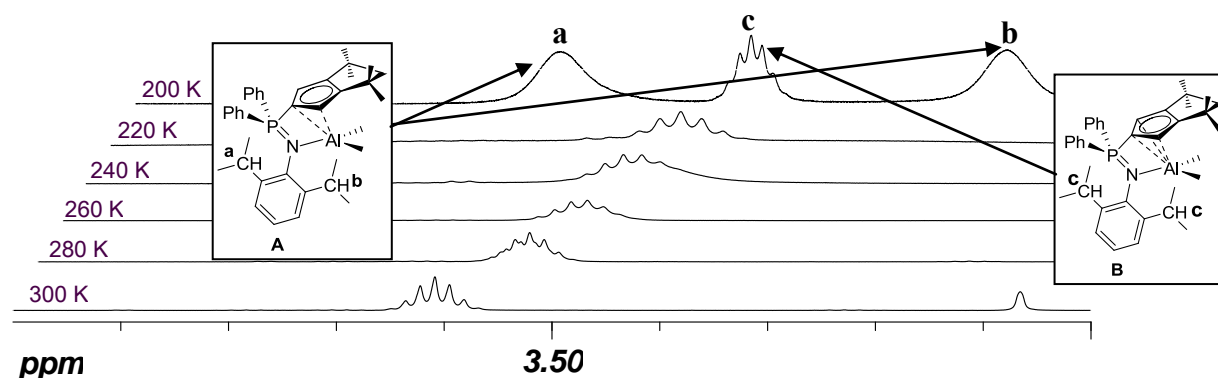
<sup>\*</sup> L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip, L3 = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L3<sup>\*</sup> = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NrBu.

„eingefrorenen“  $\eta^1:\eta^1$ -koordinierten Molekülstruktur wie sie bei der Kristallstrukturanalyse gefunden wurde, als auch mit der in Abbildung 5 dargestellten  $\eta^2:\eta^1$ -koordinierten Aluminium-Spezies **A** vereinbar, wobei letztere gemäß  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchung den bei niedrigen Temperaturen bevorzugten Koordinationsmodus des Komplexes  $[\text{L3}^*\text{AlMe}_2]$  in Lösung berücksichtigt.



**Abbildung 5:** Teilbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (500.1 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol) des Komplexes  $[\text{L3AlMe}_2]$  bei verschiedenen Temperaturen, in denen das  $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$ -Signal aufspaltet; (blau gekennzeichnet sind die exo-ständigen Methylgruppen, rot gekennzeichnet die endo-ständigen).

In Abbildung 6 ist der Teilbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums abgebildet, in dem die  $\text{CH}_{\text{Dip}}$ -Protonen detektiert werden. Bis 220 K wird übereinstimmend mit Abbildung 5 eine Signalverbreiterung gefunden. Für die in Abbildung 6 dargestellte unsymmetrische Molekülstruktur **A** würden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die  $\text{CH}_{\text{Dip}}$ -Protonen bei niedrigen Temperaturen zwei Signale erwartet werden (für **a** und **b**). Tatsächlich werden bei 200 K sogar drei Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektiert, was deutliche Hinweise darauf gibt, dass zusätzlich eine  $C_s$ -symmetrische CpPN-Aluminium-Spezies in Lösung vorliegt. Naheliegende Koordinationsmodi für eine  $C_s$ -symmetrische Molekülstruktur wären  $\eta^1:\eta^1$  oder  $\eta^3:\eta^1$ . Gemäß  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie sollte die Aluminium-Spezies **B** (Abbildung 6) mit  $\eta^3$ -Koordination der Cp-Einheit favorisiert sein.

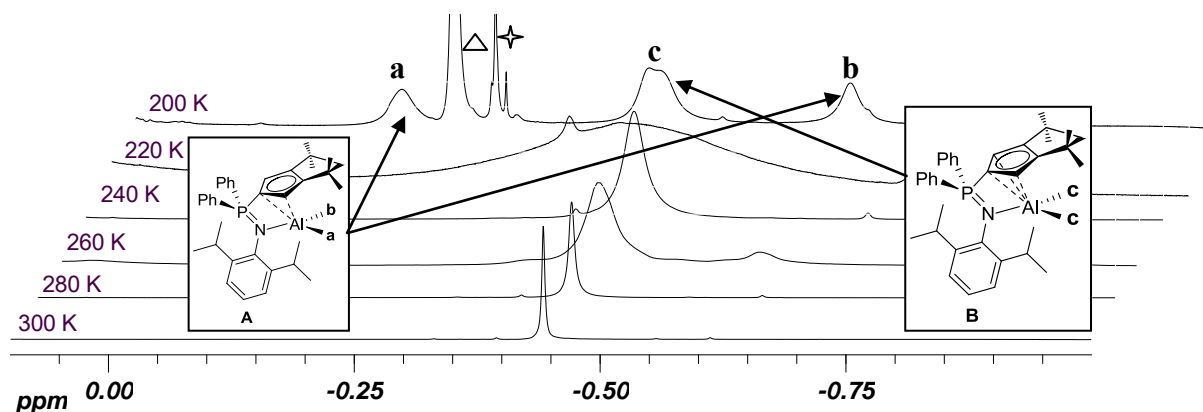


**Abbildung 6:** Teilbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (500.1 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol) des Komplexes  $[\text{L3AlMe}_2]$  bei verschiedenen Temperaturen, in denen das  $\text{CH}_{\text{Dip}}$ -Signal aufspaltet.

Das mittlere Signal (für **c**) zeigt das zu erwartende  $J_{\text{HH}}$ -Kopplungsmuster, während die beiden Signale rechts und links davon immer noch eine starke Verbreiterung ohne Kopplungsmuster

aufweisen. Die Verbreiterung der beiden äußeren Signale deutet auf eine parallel ablaufende Moleküldynamik, der unsymmetrischen Spezies **A** hin. Dabei könnte es sich z. B. um eine schnelle haptotrope Umlagerung zu der im Festkörper bevorzugten  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination handeln. Der Befund, dass für die unsymmetrische Spezies **A** zwei Signale für die  $CH_{Dip}$ -Protonen gefunden werden, zeigt erneut die Rigidität der Molekülstruktur in deren Folge die Drehbarkeit um die  $N-C_{Dip}$ -Achse eingeschränkt ist. Gemäß dem Integralverhältnis würden die Spezies **A** (+ sein Enantiomeres) zu **B** bei 200 K im Verhältnis von 76 : 24 zueinander stehen. Die Dominanz der Spezies **A** steht im Einklang mit der im Kristall gefundenen Molekülstruktur (siehe Kapitel 3.2).

Aus Abbildung 6 geht hervor, dass bei 200 K sowohl die Spezies **A** als auch die Spezies **B** in signifikanten Konzentrationen vorliegen. Unter der Prämisse sollten eigentlich auch für die  $CH_2(CMe_2)_2$ -Gruppen (Abbildung 5) bei 200 K neben den vier Resonanzen für Spezies **A**, zwei zusätzliche Signale für die Spezies **B** detektiert werden. Da gemäß Abbildung 5 bei 200 K nur vier Signale detektiert werden können, ist davon auszugehen, dass durch die ähnliche chemische Umgebung der  $CH_2(CMe_2)_2$ -Gruppen in den Spezies **A** und **B** die Signale überlagert sind. Wie aus Abbildung 7 ersichtlich wird, spalten die  $AlMe_2$ -Protonen bei 200 K ebenfalls in drei Signale auf (**a**, **b** und **c**).



**Abbildung 7:** Teilbereich des  $^1H$ -NMR-Spektrums (500.1 MHz,  $d^8$ -Toluol) des Komplexes  $[L3AlMe_2]$  bei verschiedenen Temperaturen, in denen das  $AlMe_2$ -Signal aufspaltet;  $\triangle$  = Schliff fett;  $\star$  = Verunreinigung; bei 200 K ist ein größerer Teilbereich des  $^1H$ -NMR-Spektrums abgebildet; die Signale für die  $AlMe_A Me_B$ -Gruppen der Spezies **A** erscheinen bei:  $\delta_H = -0.40$  und  $0.42$  ppm (200 K).

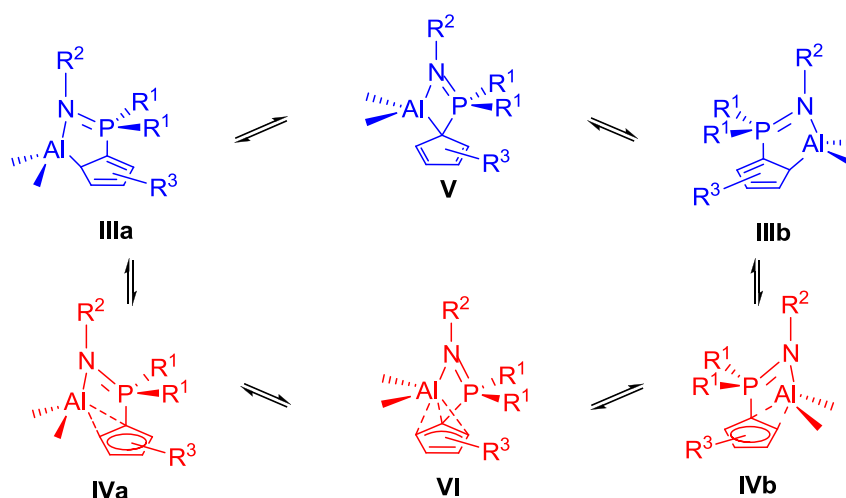
Dieses Aufspaltungsmuster steht erneut im Einklang mit der Bildung einer unsymmetrischen Spezies **A** und einer symmetrischen Spezies **B**. Die unerwartet hohe Intensität des bei 200 K detektierten mittleren Signals für die  $AlMe_2$ -Protonen der symmetrischen Spezies **B** ist in diesem Fall auf eine Signalüberlagerung mit einer Resonanz für die  $Me_{Dip}$ -Protonen einer Methylgruppe zurückzuführen.

Für die Resonanz des  $CH_{Cp}$ -Protons der Verbindung  $[L3AlMe_2]$  wird ebenfalls bei 200 K eine Signaldekoaleszenz erreicht. Durch die Vielzahl an überlappenden Signalen im aromatischen Bereich des  $^1H$ -NMR-Spektrums (bei 200 K) konnten die dabei entstehenden Signale nicht eindeutig zugeordnet werden. Allerdings wurde keine neue  $CH_{Cp}$ -Resonanz hochfeldverschoben von dem bei RT erhaltenen Signal für das  $CH_{Cp}$ -Proton erhalten ( $< 5.66$  ppm), womit eine Koordination über ein vorwiegend  $sp^3$ -hybridisiertes

Kohlenstoffatom der Cp-Einheit ausgeschlossen werden kann (charakteristisch wäre eine Resonanz im Bereich zwischen 4 bis 5 ppm).<sup>[66]</sup>

Neben den bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde der Komplex  $[\text{L3AlMe}_2]$  ( $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ) auch VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Interessanterweise zeigt die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bis 200 K weder einen Drift noch eine Signalverbreiterung oder Aufspaltung. Offenbar scheint sich demnach der strukturelle Unterschied zwischen der symmetrischen und der unsymmetrischen Spezies nicht signifikant auf das Phosphoratom auszuwirken.

Ausgehend von den beschriebenen Beobachtungen und deren Interpretation, auf die im Folgenden noch näher eingegangen werden soll, wird der in Schema 4 gezeigte Umlagerungsprozess postuliert.<sup>[67]</sup>



**Schema 4:** Postulierte haptotrope bzw. sigmatrope Umlagerungen, die mit den beobachteten NMR-Spektren im Einklang sind und zur  $C_s$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala führen; **rot:** haptotrope  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerung bei niedrigen Temperaturen; **blau:** [1,5]-aluminotrope Umlagerung bei hohen Temperaturen.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $[\text{L3AlMe}_2]$  geht hervor, dass an dem dynamischen Prozess eine  $C_I$ - und eine  $C_s$ -symmetrische Spezies beteiligt sind, wobei bei niedrigen Temperaturen der Anteil der  $C_I$ -symmetrischen Spezies überwiegt. In Folge der Chelatspannung und in Hinblick auf den strukturellen Aufbau literaturbekannter Cp-Aluminiumverbindungen mit ähnlichem Chelatligandenregime<sup>[36,38]</sup> kommt für die  $C_I$ -symmetrische Spezies eine Koordination des CpPN-Liganden in Frage, wie sie in Schema 4 für die Moleküle **IIIa/IIIb** ( $\eta^1:\eta^1$ ) und **IVa/IVb** ( $\eta^2:\eta^1$ ) dargestellt ist. Für die  $C_s$ -symmetrische Spezies, die aufgrund der deutlich höheren Chelatspannung in Folge der Involvierung des *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atoms an der Koordination an das Metallzentrum als eine reaktive Zwischenstufe angesehen wird, werden die Spezies **V** ( $\eta^1:\eta^1$ ) und **VI** ( $\eta^3:\eta^1$ ) in Betracht gezogen. Da die Ergebnisse der VT- $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen dafür sprechen, dass bei hohen Temperaturen tetraedrisch koordinierte, bei niedrigen Temperaturen hingegen penta- oder hexakoordinierte Aluminiumspezies dominieren, wird vermutet, dass bei hohen Temperaturen eine sigmatrope [1,5]-Umlagerung (Schema 4, blau) und bei niedrigen Temperaturen eine haptotrope  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerung (Schema 4, rot) an den moleküldynamischen Prozessen beteiligt

sind. Beide soeben genannten Umlagerungsprozesse wurden bereits bei chelatisierenden Cyclopentadienyl-Aluminiumverbindungen beobachtet bzw. postuliert. So wird ein sogenannter „Scheibenwischer-Mechanismus“ über eine aluminotrope [1,5]-Umlagerung von JUTZI *et al.* für die Moleküldynamik der „CG-artigen“ Verbindung  $[\eta^1:\eta^1-(C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2)AlMe_2]$  vorgeschlagen.<sup>[36]</sup> Eine haptotrope  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerung wird hingegen von SHAPIRO *et al.* für die fluktuierende Molekülstruktur des *ansa*-Aluminocens  $[(C_5H_4)_2C_2Me_4Al-\mu-Cl]_2$  postuliert.<sup>[66]</sup> Auf Basis der stark temperaturabhängigen Verschiebungswerte der Signale im  $^{27}Al$ -NMR-Spektrum und der bei 200 K im  $^1H$ -NMR-Spektrum erhaltenen breiten Resonanzen für die  $CH_{Dip}$ -Protonen der  $C_1$ -symmetrischen Spezies wird zusätzlich ein sehr schnelles, vorgelagertes Gleichgewicht im Rahmen einer haptotropen  $\eta^1 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerung in Betracht gezogen (**IIIa/b**  $\leftrightarrow$  **IVa/b**). Für die Verbindung  $[(C_5H_5)AlMe_2]$  in welcher die Cp-Einheit im Grundzustand  $\eta^2$  an das Aluminiumatom koordiniert ist, wurde z. B. eine Energiedifferenz zur entsprechenden  $\eta^1$ -koordinierten Spezies von weniger als 5 kcal/mol berechnet.<sup>[68]</sup>

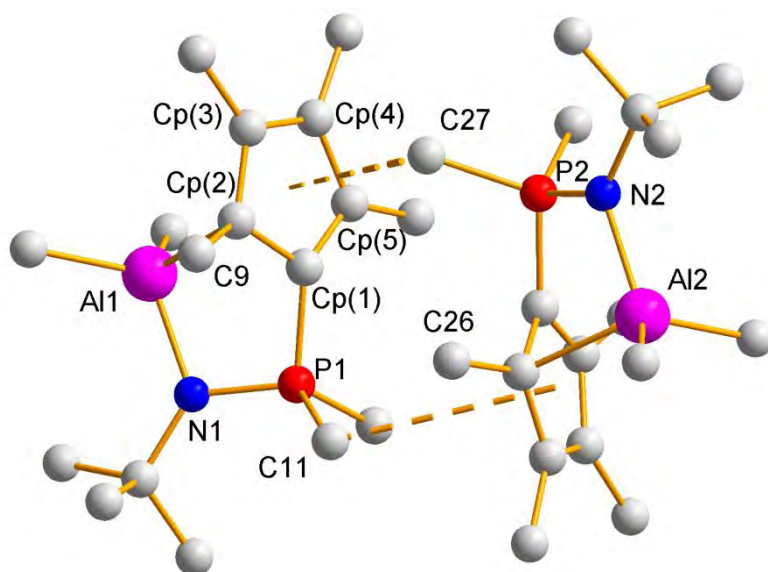
Der experimentelle Befund, dass in Lösung bei niedrigen Temperaturen eine andere Aluminium-Spezies dominiert ( $\eta^2:\eta^1$ -koordinierter CpPN-Ligand) als in der kristallographisch charakterisierten Molekülstruktur ( $\eta^1:\eta^1$ -koordinierter CpPN-Ligand) scheint zunächst obskur. Solche Beobachtungen werden jedoch bei Cyclopentadienyl-Aluminiumverbindungen häufiger beobachtet. In der Festkörperstruktur wird die Cp-Haptizität aufgrund der geringen Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Koordinationsmodi  $\eta^x$  ( $x = 1-5$ ) oft durch Packungseffekte dominiert. Für die Verbindung  $[(C_5H_4)_2C_2Me_4\{AlCl(CNtBu)\}]$  wird z. B. im Festkörper und bei RT in  $d^8$ -Toluol/ $d^{14}$ -Methylcyclohexan eine  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination der beiden Cp-Einheiten gefunden, während bei  $-114^\circ C$  ein  $\eta^5:\eta^3$ -Koordinationsmodus detektiert wurde.<sup>[66]</sup>

### 3.2 Molekülstrukturen

Von den Verbindungen  $[L7AlMe_2]$ ,  $[L3AlMe_2]$  und  $[L3^*AlMe_2]^*$  wurden geeignete Einkristalle für Einkristallstrukturanalysen erhalten. Zunächst soll an dieser Stelle die Molekülstruktur der Verbindung  $[L7AlMe_2]$  beschrieben werden, die sich strukturell nur wenig von der Verbindung  $[L2AlMe_2]$  unterscheidet, deren ausführliche Strukturdiskussion bereits in der eigenen Diplomarbeit zu finden ist (ebenso die Strukturdiskussion für die Verbindung  $[L1AlMe_2]$ ). Der Komplex  $[L7AlMe_2]$  kristallisiert aus Pentan bei  $-30^\circ C$  in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1$  mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit und vier Molekülen pro Elementarzelle. Eine Darstellung der asymmetrischen Einheit befindet sich in Abbildung 8, relevante strukturelle Parameter sind in der Tabelle 4 aufgelistet. Da alle strukturelevanten Parameter der beiden in der asymmetrischen Einheit befindlichen Moleküle im Rahmen der Standardabweichung gleich sind, soll die Strukturdiskussion anhand von Mittelwerten vorgenommen werden.

\*  $L1 = C_5H_4PPh_2NDip$ ,  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L4 = C_5H_4PMe_2NDip$ ,  $L3 = Cp^TMPPPh_2NDip$ ,  $L3^* = Cp^TMPPPh_2NAd$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .





**Abbildung 8:** Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur der Verbindung  $[\text{L7AlMe}_2]$ .

Im Komplex  $[\text{L7AlMe}_2]$  ist das Aluminiumzentrum wie in den analogen Verbindungen mit den Liganden **L1** und **L2** tetraedrisch verzerrt von dem Ligandenregime umgeben. Der Bisswinkel N-Al-C<sub>Cp</sub>(2) ist mit  $93.1(2)^\circ$  infolge der chelatisierenden Koordination deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel, während der Winkel am Aluminiumatom zwischen dem C<sub>Cp</sub>(2)-Atom und der *endo*-AlMe-Gruppe (C<sub>Cp</sub>(2)-Al-C<sub>Me</sub>(1)) mit  $117.8(2)^\circ$  aufgrund der sterischen Repulsion mit der Cp-Einheit signifikant vergrößert ist.

**Tabelle 4:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in  $^\circ$  der Verbindung  $[\text{L7AlMe}_2]$  (gemittelte Werte).<sup>\*</sup>

Bindungslängen / Å		Winkel / $^\circ$	
N-Al	1.933(4)	N-Al-C <sub>Cp</sub> (2)	93.1(2)
C <sub>Cp</sub> (1)-Al	2.467(4)	N-Al-C <sub>Me</sub> (1) <sup>6</sup>	111.7(2)
C <sub>Cp</sub> (2)-Al	2.189(4)	N-Al-C <sub>Me</sub> (2) <sup>7</sup>	115.6(2)
C <sub>Cp</sub> (3)-Al	2.906(4)	C <sub>Me</sub> (1)-Al-C <sub>Me</sub> (2)	113.8(2)
C <sub>Me</sub> -Al <sup>5</sup>	1.97(1)	C <sub>Cp</sub> (2)-Al-C <sub>Me</sub> (2)	103.2(2)
P-N	1.622(4)	C <sub>Cp</sub> (2)-Al-C <sub>Me</sub> (1)	117.8(2)
P-C <sub>Cp</sub>	1.761(2)	N-P-C <sub>Cp</sub>	100.5(2)
P-C <sub>Me</sub> <sup>5</sup>	1.80(1)	N-P-C <sub>Me</sub> <sup>5</sup>	115.8(4)
C <sub>Cp</sub> (1)-C <sub>Cp</sub> (2)	1.464(6)	C <sub>Cp</sub> (1)-P-N-C <sub>tBu</sub>	170.7(4)
C <sub>Cp</sub> (2)-C <sub>Cp</sub> (3)	1.428(7)		
C <sub>Cp</sub> (3)-C <sub>Cp</sub> (4)	1.394(7)		
C <sub>Cp</sub> (4)-C <sub>Cp</sub> (5)	1.407(7)		
C <sub>Cp</sub> (1)-C <sub>Cp</sub> (5)	1.405(6)		
Cp(Ebene)⋯C9/C26	0.472(4)		
Cp <sub>(zentroid)</sub> ⋯C27	3.467(2)		
Cp <sub>(zentroid)</sub> ⋯C11	3.537(2)		

<sup>5</sup> = gemittelter Wert aus den vier Abständen; <sup>6</sup> = C<sub>Me</sub>(1) = *endo*-AlMe-Gruppe; <sup>7</sup> = *exo*-AlMe-Gruppe.

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NrBu.

In dem kleinen Bisswinkel von  $93.1(2)^\circ$  dokumentiert sich der gegenüber der Klasse der *ansa*-Aluminocen-Derivate, deutlich offenere Charakter des Aluminium-Komplexes mit *CG*-Ligandmotiv (vgl. den Bisswinkel von  $117.6^\circ$  in  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{Me}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{AlMe}_2]$ ).<sup>[66]</sup> Der Koordinationsmodus des CpPN-Liganden an das Aluminiumzentrum kann nach einer detaillierten strukturellen Analyse als  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination über das  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Atom des Cp-Rings und den Phosphazenen-Donor beschrieben werden, wobei eine schwach bindende Wechselwirkung vom *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom ( $\text{C}_{\text{Cp}}(1)$ ) der Cp-Einheit zum Aluminiumzentrum nicht ausgeschlossen werden kann. Die literaturbekannten aluminiumbasierten Cyclopentadienyl-Verbindungen mit zusätzlicher verlinkter *N*-Donorfunktion zeigen fast ausnahmslos ein Strukturmotiv mit  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination des Chelatliganden, wobei die Cp-Einheit über das  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Atom mit einem  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Al-Bindungsabstand von 2.07-2.09 Å an das Aluminiumzentrum gebunden ist.<sup>[36,38]</sup> Die Koordination des  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Atoms an das Aluminiumzentrum kann auch für den Komplex  $[\text{L7AlMe}_2]$  mit einem  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Al-Bindungsabstand von 2.189(4) Å eindeutig verifiziert werden, wobei die Bindungslänge in diesem Fall etwas länger ist. Die Aufweitung des Al- $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Bindungsabstandes wird im Vergleich zum ähnlich aufgebauten CpSiN-Komplex auf eine höhere Chelatspannung ( $\angle(\text{N-Al-C}_{\text{Cp}}(2)) = 93.1(2)^\circ$  gegenüber  $102.5(1)^\circ$  in  $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{AlMe}(\text{thf})]$ )<sup>[38]</sup> und die geringere Ladung (monoanionisch statt dianionisch) des CpPN-Liganden zurückgeführt. Der  $\text{C}_{\text{Cp}}(3)$ -Al-Abstand ist mit 2.906(4) Å weit über dem Bereich, der für eine Aluminium-Kohlenstoffbindung zu erwarten ist. Hingegen befindet sich der Abstand zwischen dem  $\text{C}_{\text{Cp}}(1)$ -Atom und dem Aluminiumatom mit 2.467(4) Å im Grenzbereich für eine bindende Wechselwirkung. So werden in dem Komplex  $[(\eta^3:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{Me}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{Al}(\text{thf})]$  für die Bindung vom  $\eta^3$ -koordinierten Cp-Ring  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Al-Bindungsabstände zwischen 2.10-2.45 Å und in  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{Me}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{Al}(\mu\text{-Cl})]_2$  für die Bindung vom  $\eta^5$ -koordinierten Cp-Ring zwischen 2.13-2.42 Å gefunden.<sup>[66]</sup> Für die Komplexe  $[\eta^2:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{AlCl}_2$ <sup>[36]</sup> und  $[\eta^3\text{-Cp}^*\text{AlMeCl}]_2$ <sup>[69]</sup> werden hingegen  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Al-Bindungsabstände von 2.509(11) und 2.499(3) Å als nichtbindend postuliert. Diese Beispiele machen deutlich, dass der  $\text{C}_{\text{Cp}}(1)$ -Al-Abstand in diesem Fall isoliert betrachtet nur wenig Aussagekraft besitzt, zumal durch die große Chelatspannung der geringe Abstand auch ein Resultat rein sterischer Effekte sein könnte. Ein anderes interessantes Kriterium, um Aussagen über die Koordination der Cp-Einheit zu machen ist die  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungsalternanz. So werden in  $\eta^3$ - und  $\eta^5$ -koordinierten Spezies recht ähnliche  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungsabstände zwischen 1.40-1.43 Å gefunden.<sup>[66]</sup> In  $\eta^2$ -koordinierten Spezies sind die  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, die eine bindende Wechselwirkung zum Metallzentrum eingehen, deutlich elongiert, während die anderen Bindungen oft ähnlich sind (z. B. in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{AlMe}]$  mit  $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}) = 1.37\text{-}1.38$  Å und  $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}[\rightarrow\text{Al}]) = 1.46$  Å).<sup>[8]</sup> Des Weiteren sind die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Al-Bindungsabstände von den beiden Kohlenstoffatomen des Cp-Rings, denen eine attraktive Wechselwirkung zum Metallzentrum zugesprochen wird in der Regel sehr ähnlich (z. B. in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{AlMe}]$  mit  $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Al}) = 2.11/2.19$  Å).<sup>[8]</sup> So wird für die Verbindung  $[\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Al}]$  vorgeschlagen die Koordination zweier Cp-Ringe eher mit  $\eta^{1.5}$  zu beschreiben, weil der Bindungsabstand zu den jeweils beiden weiter entfernten Kohlenstoffatomen des Cp-Rings mit 2.32(2) und 2.304(10) Å gegenüber 2.049(11) und 2.093(9) Å nach den Bewertungskriterien der Autoren bereits signifikant verlängert ist.<sup>[10]</sup> Beide charakteristischen Kriterien betreffend der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungsalternanz und Äquivalenz

der  $C_{\text{Cp}}\text{-Al}$ -Abstände werden von Komplex  $[\text{L7AlMe}_2]^*$  nicht erfüllt. Zum Einen unterscheiden sich die  $C_{\text{Cp}}(1/2)\text{-Al}$ -Abstände signifikant ( $\Delta = 0.278 \text{ \AA}$ ) und zum Anderen ist neben der  $C_{\text{Cp}}(1)\text{-C}_{\text{Cp}}(2)$ -Bindungslänge mit  $1.464(6) \text{ \AA}$  auch der  $C_{\text{Cp}}(2)\text{-C}_{\text{Cp}}(3)$ -Bindungsabstand mit  $1.428(7) \text{ \AA}$ , obwohl in abgeschwächter Form, dennoch gegenüber den anderen  $C_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Abständen, die zwischen  $1.39\text{-}1.41 \text{ \AA}$  liegen, etwas elongiert. Eine solche lokalisierte Butadien-analoge  $C_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungsalternanz ist charakteristisch für Cp-Metallkomplexe in denen die Cp-Einheiten  $\eta^1$ -koordiniert sind. Die Hypothese einer  $\eta^1$ -Koordination im Komplex  $[\text{L7AlMe}_2]$  wird auch durch den relativ großen Abstand von  $0.472(4) \text{ \AA}$  der an dem  $C_{\text{Cp}}(2)$ -Atom lokalisierten Methyl-C-Atome zu den Ebenen des Cp-Rings gestützt, was auf eine partielle  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des daran gebundenen  $C_{\text{Cp}}(2)$ -Atoms hindeutet. In  $\eta^2$ - und  $\eta^3$ -koordinierten Cp-Einheiten wird zwar auch häufig ein partieller Drift aus der Ebene des Cp-Rings beobachtet, der aber in der Regel deutlich kleiner ausfällt (z. B.  $0.074\text{-}0.280 \text{ \AA}$  in  $[\eta^3\text{-Cp}^*\text{AlMeCl}]_2$ ).<sup>[69]</sup> Als Fazit soll nochmal betont werden, dass geringe bindende Anteile zwischen dem  $C_{\text{Cp}}(1)$ -Atom und dem Aluminiumzentrum nicht definitiv ausgeschlossen werden können, allerdings alle Indizien klar für eine  $\eta^1\text{:}\eta^1$ -Koordination des CpPN-Chelatliganden über den Cp-Ring und den Phosphazenenarm sprechen. Die hier getroffenen Aussagen über den Koordinationsmodus gelten genauso für den Komplex  $[\text{L2AlMe}_2]$ , der sich hinsichtlich aller strukturelevanten Parameter in der Molekülstruktur kaum von  $[\text{L7AlMe}_2]$  unterscheidet.<sup>[45]</sup> In  $[\text{L1AlMe}_2]$  ist die Sachlage noch wesentlich eindeutiger, da die  $C_{\text{Cp}}(1)\text{-Al}$ -Bindungslänge mit  $2.628(2) \text{ \AA}$  klar im nichtbindenden Bereich liegt und die  $\eta^1\text{:}\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden somit unstrittig ist.<sup>[45]</sup> Für die  $\text{Al-C}_{\text{Cp}}(2)$ -Bindungsabstände werden in diesen CpPN-Komplexen erwartungsgemäß ähnliche Werte gefunden ( $[\text{L1AlMe}_2]$ :  $(d(\text{Al-C}(2)_{\text{Cp}}) = 2.177(2) \text{ \AA})$ ;  $[\text{L2AlMe}_2]$ :  $(d(\text{Al-C}(2)_{\text{Cp}}) = 2.218(2) \text{ \AA})$ ).<sup>[45]</sup>

Im Gegensatz zu CpPN-Aluminium-Komplexen wird bei analog aufgebauten CpPN-Amido-Zirkonium-Komplexen wie z. B.  $[\eta^1\text{:}\eta^1\text{-(C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd)Zr(NMe}_2)_3]$  ein Koordinationsmodus gefunden bei dem die Cp-Einheit über das *ipso*- $C_{\text{Cp}}$ -Atom an das Metallzentrum gebunden ist. Gemäß DFT-Rechnungen an Cyclopentadienyliden-Phosphoranen<sup>[70]</sup> ist am *ipso*- $C_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom die negative Ladungsdichte am größten, womit aus elektronischen Gründen bei einer  $\eta^1$ -Koordination eine Koordination über das *ipso*- $C_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom präferiert sein sollte. Dass für Aluminium als Zentralmetall eine Koordination über das benachbarte  $C_{\text{Cp}}(2)$ -Atom bevorzugt ist, wird darauf zurückgeführt, dass durch die formale Verlängerung der *ansa*-Funktion durch ein zusätzliches Brückenatom die Chelatspannung deutlich reduziert wird. Diese ist bei dem Komplex  $[\eta^1\text{:}\eta^1\text{-(C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd)Zr(NMe}_2)_3]$  mit einem Bisswinkel von  $66.4^\circ$  (bei verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeder um das Zirkoniumatom) bereits stark ausgeprägt und würde bei der Koordination an das kleine, kompakte Aluminiumion mit verzerrt tetraedrischer Koordinationssphäre noch deutlich stärker zum Tragen kommen.

Der kurze Al-N-Bindungsabstand von  $d(\text{N-Al}) = 1.933(4) \text{ \AA}$  könnte hingegen mit dafür verantwortlich sein, dass aus geometrischen Gründen eine Beteiligung der weiter außen liegenden Kohlenstoffatome  $C_{\text{Cp}}(3)$  und  $C_{\text{Cp}}(4)$  unterbunden wird. Die Al-N-Bindungslänge

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

ist in dem Bereich der für elektronenarme Aluminiumverbindungen mit dativer Amino- ( $d(\text{Al}-\text{N}) = 1.96 \text{ \AA}$  in  $[\text{Cl}_3\text{Al}-\text{NMe}_3]$ )<sup>[71]</sup> oder Phosphazen-Funktion ( $d(\text{Al}-\text{N}) = 1.875(3) \text{ \AA}$  in  $[(\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{NSiMe}_3)\text{AlCl}_3]$ )<sup>[72]</sup> gefunden wird (vgl. auch  $d(\text{Al}-\text{N}) = 2.10(6) \text{ \AA}$  in  $[\text{Me}_3\text{Al}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}-\text{AlMe}_3]$ )<sup>[73]</sup> oder ( $d(\text{Al}-\text{N}) = 1.838(2) \text{ \AA}$  in  $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{-AlMe}(\text{thf})]$ )<sup>[38]</sup> In den Komplexen  $[\text{L2AlMe}_2]$  ( $d(\text{Al}-\text{N}) = 1.932(2) \text{ \AA}$ ) und  $[\text{L1AlMe}_2]$  ( $d(\text{Al}-\text{N}) = 1.939(1) \text{ \AA}$ ) wurden erwartungsgemäß ähnliche Bindungsabstände beobachtet. Für die Al-C-Abstände zu den Methylgruppen werden mit durchschnittlich  $d(\text{Al}-\text{C}) = 1.97(1) \text{ \AA}$  übliche Werte für Al-C-Einfachbindungen gefunden (vgl. ( $d(\text{Al}-\text{C}) = 1.988(3) \text{ \AA}$  in  $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{-AlMe}(\text{thf})]$ )<sup>[38]</sup> Die P-N- und P-C<sub>Cp(ipso)</sub>-Bindungsabstände liegen mit  $1.622(4) \text{ \AA}$  bzw.  $1.761(2) \text{ \AA}$  genau im mittleren Bereich zwischen den zu erwartenden Werten für eine P-N- und P-C-Einfach- bzw. Doppelbindung ( $d(\text{P}-\text{N}) = 1.74 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P}=\text{N}) = 1.52 \text{ \AA}$ );<sup>[74]</sup> ( $d(\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}}) = 1.806 \text{ \AA}$  in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$  und  $d(\text{P}-\text{C}_{\text{Cp}}) = 1.718(2) \text{ \AA}$  in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}_5\text{H}_4$ ).<sup>[75]</sup>

Die Cp-Einheit und der stickstoffgebundene *t*Bu-Rest sind fast ideal antiperiplanar zueinander angeordnet sind, was durch den Torsionswinkel von  $\angle(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-P-N-C}_{t\text{Bu}}) = 170.7(4)^\circ$  zum Ausdruck kommt. Ein Strukturmerkmal der Kristallstruktur des Komplexes  $[\text{L7AlMe}_2]$ ,\* welches sich gänzlich von dem des Komplexes  $[\text{L2AlMe}_2]$  unterscheidet, betrifft die Anordnung zu dimeren Einheiten in der Kristallpackung. Dabei werden jeweils zwischen der Cp-Einheit und einer phosphorgebundenen Methylgruppe des benachbarten Moleküls attraktive Wechselwirkungen durch eine „edge-to-face“-Anordnung ausgebildet, die sich in  $d(\text{Cp}(\text{zentroid})\cdots\text{H-CP})$  Bindungsabständen von  $3.467(2)$  und  $3.537(2) \text{ \AA}$  manifestieren.

Die Aluminium-Komplexe mit dem Cp<sup>TM</sup>-Liganden sind die ersten Hauptgruppenmetallverbindungen mit diesem Ligandensystem, die kristallographisch charakterisiert werden konnten. Einkristalle der CpPN-Aluminiumkomplexe  $[\text{L3AlMe}_2]$  und  $[\text{L3'AlMe}_2]$  wurden aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  bzw.  $-8^\circ\text{C}$  erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Darstellung der Molekülstrukturen befindet sich in Abbildung 9, relevante Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel sind in Tabelle 5 aufgelistet.

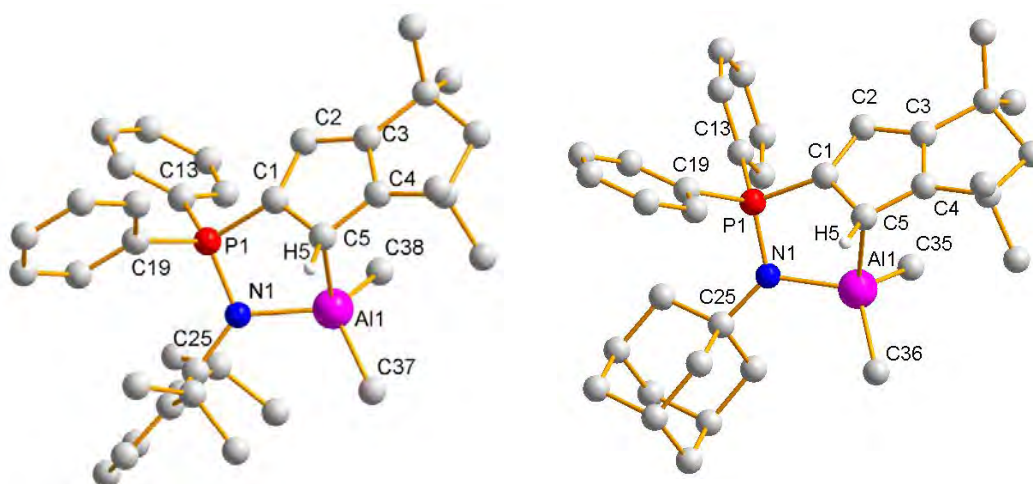


Abbildung 9: Molekülstrukturen der Komplexe  $[\text{L3AlMe}_2]$  (links) und  $[\text{L3'AlMe}_2]$  (rechts).

\*  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3'} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

**Tabelle 5:** Relevante Bindungslängen in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in ° der Verbindungen [L3AlMe<sub>2</sub>] und [L3'AlMe<sub>2</sub>].

	[L3AlMe <sub>2</sub> ]		[L3'AlMe <sub>2</sub> ]
N1-Al1	1.944(2)	N1-Al1	1.938(1)
C5-Al1	2.142(2)	C5-Al1	2.153(2)
C1-Al1	2.609(2)	C1-Al1	2.568(2)
C4-Al1	3.005(2)	C4-Al1	3.010(2)
C38-Al1	1.964(3)	C38-Al1	1.962(2)
C37-Al1	1.957(2)	C37-Al1	1.975(2)
P1-N1	1.632(1)	P1-N1	1.614(2)
P1-C1	1.752(2)	P1-C1	1.753(1)
P1-C13	1.811(2)	P1-C13	1.802(1)
P1-C19	1.800(3)	P1-C19	1.810(2)
C1-C2	1.391(3)	C1-C2	1.391(2)
C2-C3	1.414(3)	C2-C3	1.403(2)
C3-C4	1.367(3)	C3-C4	1.375(2)
C4-C5	1.425(3)	C4-C5	1.425(2)
C1-C5	1.466(3)	C1-C5	1.468(2)
Cp(Ebene)···H5	0.29(2)	Cp(Ebene)···H5	0.33(2)
C <sub>Ph</sub> ···Dip <sub>(zentroid)</sub>	3.616		
C <sub>Ph</sub> -H···Dip <sub>(zentroid)</sub>	2.995		
Me <sub>Dip</sub> ···Ph <sub>(zentroid)</sub>	3.463		
Me <sub>Dip</sub> -H···Ph <sub>(zentroid)</sub>	2.554		
N1-Al1-C5	89.9(1)	N1-Al1-C5	94.1(1)
N1-P1-C1	100.7(1)	N1-P1-C1	101.6(1)
N1-P1-C19	112.6(1)	N1-P1-C19	113.6(1)
N1-P1-C13	117.4(1)	N1-P1-C13	115.6(1)
N1-Al1-C37	111.9(9)	N1-Al1-C35	113.5(1)
N1-Al1-C38	116.8(9)	N1-Al1-C36	112.7(1)
Ebene(Dip)-Ebene(Cp)	47.1(1)	Ebene(Dip)-Ebene(Cp)	51.9(1)
C1-P1-N1-Al1	15.5(1)	C1-P1-N1-Al1	8.0(1)
P1-N1-Al1-C5	38.0(1)	P1-N1-Al1-C5	30.6(1)
Al1-C5-H5	94.2(1)	Al1-C5-H5	95.6(1)
C1-P1-N1-C25	162.4(1)	C1-P1-N1-C25	172.0(1)

Bei der Verbindung [L3'AlMe<sub>2</sub>] wurde für die CH<sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>)-Gruppe eine Positionsfehlordnung im Verhältnis 51:49 gefunden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Orientierung der CH<sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>)-Gruppen in oder gegen die Richtung zum AlMe<sub>2</sub>-Fragment sich energetisch kaum voneinander unterscheiden, was letztlich auf den relativ großen Abstand zu diesem zurückzuführen ist. In der analogen Seltenerdmetallchemie werden ausschließlich Struktur motive gefunden, in denen die Methylgruppen der Cp<sup>TM</sup>-Einheit von der metallgebundenen Einheit weggerichtet orientiert sind.<sup>[53]</sup>

Die Aluminiumzentren sind verzerrt tetraedrisch vom CpPN-Liganden und den beiden Methylgruppen umgeben. Im Gegensatz zu den CpPN-Aluminium-Komplexen mit C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>-

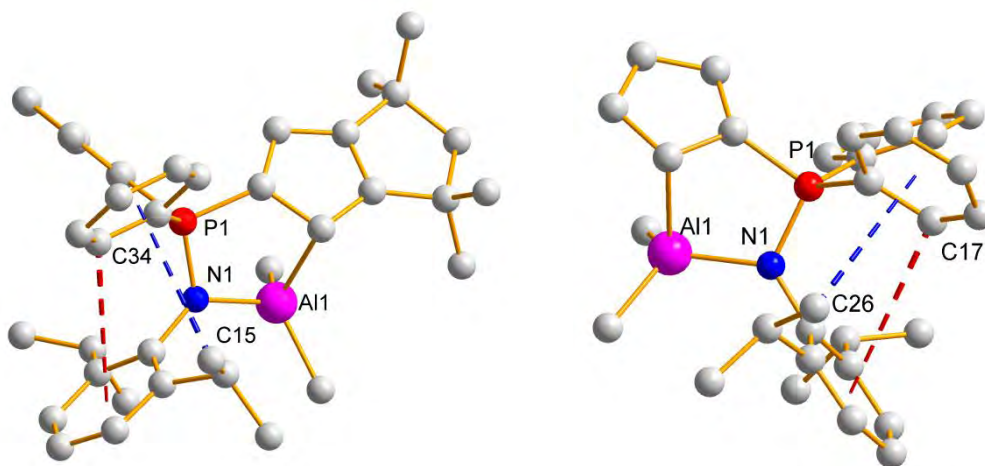
Einheit als Cp-Derivat, wo  $\eta^2$ -Bindungsanteile zumindest diskutiert werden müssen, ist der Fall für die Komplexe mit  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Liganden wieder (wie für CpPN-Aluminium-Komplexe mit  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Einheit als Cp-Derivat) klar zu Gunsten einer  $\eta^1$ -Koordination über das C5-Atom einzuordnen. Während die Bindungslängen C5-Al1 mit 2.142(2) und 2.153(2) Å etwas kürzer sind als die entsprechenden Bindungslängen in  $[\text{L7AlMe}_2]^*$  und etwas länger als die, die in literaturbekannten CG-Al-Komplexen mit  $\eta^1$ -Koordination der Cp-Einheit gefunden werden,<sup>[36,38]</sup> sind die C1-Al1-Abstände mit 2.609(2) und 2.568(2) Å um 0.47 bzw. 0.42 Å elongiert und somit als nichtbindend zu deklarieren. Im Einklang damit werden in beiden Fällen  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungsalternanzen eines lokalisierten Butadien-Systems gefunden. Die Wasserstoffatome H5, die am  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom, welches an das Aluminium koordiniert, gebunden sind, ragen in Übereinstimmung mit partieller  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung um 0.29(2) bzw. 0.33(2) Å aus der Cp-Ebene heraus (senkrechter Abstand) und zeigen Al1-C5-H5-Winkel, die deutlich über 90° liegen (94.2(1) und 95.6(1)°).

Der Al-N-Bindungsabstand liegt mit 1.944(2) Å bzw. 1.938(1) Å im Bereich dativer N-Al-Bindungen an elektronenarme Aluminiumzentren.<sup>[76]</sup> Für dative N-Al-Bindungen ausgehend von einem neutralen Phosphazen-Donor werden Bindungsabstände von 1.988(3) Å gefunden.<sup>[77]</sup> Die Al-C-Abstände zu den Methylgruppen sind mit etwa 1.96-1.98 Å fast identisch zu denen, die in anderen CpPN-Aluminiummethyl-Spezies gefunden werden. Das gleiche gilt für die P-N- (1.632(1)/1.614(2) Å) und P- $\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}$ -Abstände (1.752(2), 1.753(1) Å), die zwischen den zu erwartenden Werten für Einfach- bzw. Doppelbindungen liegen.<sup>[75]</sup> Das Phosphoratom besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre, wobei der Winkel  $\angle(\text{N1-P1-C1})$  mit 100.7(1) bzw. 101.6(1)° deutlich gestaucht ist, während alle anderen Winkel am Phosphoratom etwas größer als der ideale Tetraederwinkel sind (111.9(1)-117.4(1)°). Auch die fast antiperiplanare Anordnung der Cp-Einheit zu dem stickstoffgebundenen Rest gleicht mit  $\angle(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-P-N-C}_{\text{tBu}}) = 162.4(1)$  bzw. 172.0(1)° den Verhältnissen wie sie für  $[\text{L7AlMe}_2]$  gefunden wurden.

In den Komplexen  $[\text{L3AlMe}_2]$  und  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  werden durchweg fast identische Bindungslängen gefunden. Entscheidende Unterschiede existieren allerdings bei Betrachtung der Bindungswinkel. Diese Unterschiede sind im Wesentlichen auf intramolekulare „edge-to-face“-Wechselwirkungen zurückzuführen, welche im Komplex  $[\text{L3AlMe}_2]$  zwischen dem *ortho*-gebundenem H-Atom eines Phenylrestes mit dem aromatischen System der Dip-Gruppe ( $d(\text{C}_{\text{Ph}}\cdots\text{Dip}_{(\text{zentroid})}) = 3.616$  Å; ( $d(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}\cdots\text{Dip}_{(\text{zentroid})}) = 2.995$  Å) sowie einer  $\text{Me}_{\text{Dip}}$ -Gruppe und dem aromatischen System der Phenyl-Gruppe ( $d(\text{Me}_{\text{Dip}}\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}) = 3.463$  Å; ( $d(\text{Me}_{\text{Dip}}\text{-H}\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}) = 2.554$  Å) beobachtet werden (Abbildung 10). Durch die attraktiven Wechselwirkungen wird der Winkel  $\angle(\text{N1-P1-C19})$  auf 112.6(1)° reduziert, während der Winkel zum anderen phosphorgebundenem Phenylrest mit  $\angle(\text{N1-P1-C13}) = 117.4(1)^\circ$  deutlich vergrößert wird. Die Vergrößerung des N1-P1-C13-Winkels wirkt sich unmittelbar auf andere geometrische Parameter aus. So ist der Winkel zwischen der Cp-Ebene und der Ebene, die durch die Atome C1-P1-N1-Al1 aufgespannt wird mit 47.1° deutlich kleiner als der entsprechende Winkel für  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  (51.9(1)°). Daraus wiederum resultiert eine größere Verdrillung  $\angle(\text{Al1-N1-P1-C1}) = 15.5(1)^\circ$  (8.0(1)° für  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$ ) und

\*  $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3}' = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{Nad}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

$\angle(\text{P1-N1-Al1-C5}) = 38.0(1)^\circ$  ( $30.6(1)^\circ$  für  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$ )\* sowie letztlich auch ein kleinerer Bisswinkel mit  $\angle(\text{N1-Al1-C5}) = 89.9(1)^\circ$  ( $94.1(1)^\circ$  für  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$ ).



**Abbildung 10:** Intramolekulare Wechselwirkungen in den Molekülstrukturen von  $[\text{L3AlMe}_2]$  (links) und  $[\text{L1AlMe}_2]$  (rechts) über  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}\cdots\text{C}_{\text{Dip(zentroid)}}$ - (rot dargestellt) und  $\text{Me}_{\text{Dip}}\text{-H}\cdots\text{C}_{\text{Ph(zentroid)}}$ -Kontakte (blau dargestellt).

Die gleichen intramolekularen Wechselwirkungen wie in  $[\text{L3AlMe}_2]$  werden auch für den Komplex  $[\text{L1AlMe}_2]$  gefunden (Abbildung 10), bei dem der Abstand zwischen dem  $\text{C}_{\text{Ph}}$ -Atom und dem Zentroid des aromatischen Dip-Restes  $d(\text{C}_{\text{Ph}}\cdots\text{Dip}_{(\text{zentroid})}) = 3.675(2) \text{ \AA}$  ( $d(\text{C}_{\text{Ph}}\text{-H}\cdots\text{Dip}_{(\text{zentroid})}) = 3.160 \text{ \AA}$ ) und der Abstand zwischen dem  $\text{Me}_{\text{Dip}}$ -Atom und dem Zentroid des aromatischen Phenyl-Restes  $d(\text{Me}_{\text{Dip}}\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}) = 3.376 \text{ \AA}$  beträgt ( $d(\text{Me}_{\text{Dip}}\text{-H}\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}) = 2.435 \text{ \AA}$ ). Anhand der Abstände vom Zentroid des aromatischen Systems zu den jeweiligen H-Atomen wird deutlich, dass die Wechselwirkung  $\text{Me}_{\text{Dip}}\text{-H}\cdots\text{Ph}_{(\text{zentroid})}$  in beiden Komplexen  $[\text{L3AlMe}_2]$  und  $[\text{L1AlMe}_2]$  klar dominiert, wobei die Abstände deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen ( $2.79 \text{ \AA}$ ).<sup>[78]</sup>

### 3.3 Kationische Aluminium-Spezies

Kationische Aluminiumkomplexe waren bis 1984 auf die Klasse der Kronenether-Addukte beschränkt, die aus den Alkylaluminiumdichloriden durch direkte Umsetzung mit entsprechenden cyclischen Ethern zugänglich sind.<sup>[79]</sup> Die Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet waren in den Folgejahren im wesentlichen von der Erkenntnis geprägt, dass durch Verwendung bestimmter Chelatliganden, wie etwa vom Salen-Typ, gezielt kationische Spezies generiert und stabilisiert werden können.<sup>[80]</sup> Die hohe LEWIS-Acidität kationischer Aluminium-Komplexe gepaart mit der hohen Tendenz zu Ligandaustauschreaktionen, führte zu einem wachsenden Interesse, diese Substanzklasse in LEWIS-Säure katalysierten Reaktionen einzusetzen. Für einen umfassenden Überblick über den Kenntnisstand bezüglich Darstellung, Charakterisierung und Anwendungsgebiete kationischer Aluminiumkomplexe bis 2008 sei an dieser Stelle auf zusammenfassende Literatur verwiesen.<sup>[81]</sup> Zu den gut

\*  $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3}' = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$



untersuchten kationischen Spezies zählen unter anderem Aluminocen-Kationen wie z. B.  $[\text{Cp}^*\text{Al}]^{+[\text{82}]}$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Al}]^{+[\text{43c}]}$ , die *via* Methylabstraktion durch Umsetzung der Monoalkyl-Derivate mit BCF hergestellt werden können.  $[\text{Cp}^*\text{Al}]^{+}$  ist um ein vielfaches stabiler als  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Al}]^{+}$ , aber auch deutlich weniger aktiv in kationischen Polymerisationsreaktionen. Dieses Beispiel zeigt die Wichtigkeit des sterischen Faktors für die Stabilisierung kationischer Spezies, aber ebenso die Notwendigkeit der guten Zugänglichkeit zum Metallzentrum für katalytische Anwendungen. Dreifach koordinierte kationische Spezies der allgemeinen Form  $[(\text{L-X})\text{MR}]^{+}$ , in denen **L-X** einen ambidenten Chelatliganden darstellt, stellen attraktive Zielmoleküle dar, um das Reaktivitätsprofil kationischer Spezies zielgerecht, durch die Wahl der Donorfunktionalitäten und der Länge der Verlinkung, in einem breiten Bereich einstellen zu können. Die Phosphazenen-Baugruppe hat ihren festen Platz als Ligandenfunktion zur Stabilisierung kationischer Aluminium-Spezies. Amido-iminophosphoran-Chelatliganden<sup>[83]</sup> haben sich hier im Besonderen bewährt, jedoch gelang der Gruppe um STEPHAN ebenfalls die Darstellung stabiler dreifach koordinierter Aluminium-Spezies basierend auf einem monodentaten, sterisch anspruchsvollen Iminophosphoran-Liganden  $[(\text{Cy}_3\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{N})\text{AlMe}_2][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ .<sup>[84]</sup>

Kationische Spezies mit dem CpPN-Liganden würden, ausreichende Stabilität vorausgesetzt, die Möglichkeit bieten elektronische und sterische Eigenschaften des Aluminium-Komplexes einem gezielten elektronischen und sterischen „Feintuning“ durch geeignete Wahl der Substituenten an Cp-Ring, Phosphor- und Stickstoffatom zu unterziehen. Ein weiterer großer Vorteil könnte das variable Elektronendonorumvermögen der Cp-Einheit über Variation der Haptizität in verschiedenen Koordinationsmodi darstellen. Es ist bekannt, dass viele kationische Aluminiumkomplexe nur stabil in Gegenwart eines schwachen neutralen Donorliganden sind. Aus diesem Grund wird bei der Generierung der kationischen Spezies häufig 1 eq THF zugesetzt oder als Reagenz zur Generierung bereits  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  eingesetzt, welches bei der Reaktion direkt ein schwach koordinierendes tertiäres Amin freisetzt.

Dieser zweiten Strategie folgend wurden die Komplexe  $[\text{L2AlMe}_2]^*$  und  $[\text{L7AlMe}_2]$  in Testreaktionen im NMR-Maßstab mit 1 eq  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  umgesetzt. Die Umsetzung von  $[\text{L2AlMe}_2]$  mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  führte zur Bildung eines blassgelben unlöslichen Öls, welches sich nach Separierung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch als „bunte“ Reaktionsmischung mit mehreren Signalen im Bereich zwischen 25.6-34.3 ppm herausstellte. Bei der Umsetzung von  $[\text{L7AlMe}_2]$  mit 1 eq  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde ebenfalls *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein sehr unselektiver Umsatz festgestellt (5 Signale zwischen 24.8-44.5 ppm). Kationische Aluminiumkomplexe zeigen durch ihre hohe LEWIS-Acidität und Ligandenlabilität eine beachtliche strukturelle Vielfalt und variantenreiche „Folgechemie“. Ein häufig gefundenes Reaktionsmuster ist der Ligandenaustausch mit perfluorarylsubstituierten Boranen. So reagiert  $\text{AlEt}_3$  mit BCF fast quantitativ zu  $\text{BMe}_3$  und  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[85]</sup> Dieser Reaktionspfad des sogenannten „*ligand scrambling*“ kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, da gemäß  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum das Gegenion  $[\text{BAR}^{\text{F}}]$  klar identifiziert werden konnte. Weitere häufig beobachtete Struktur motive kationischer Aluminiumspezies des Typs  $[(\text{L-X})\text{MR}]^{+}$  sind kantenverknüpfte dimere Dikationen  $[(\text{LX})\text{MR}]_2^{2+}$ .<sup>[86]</sup>

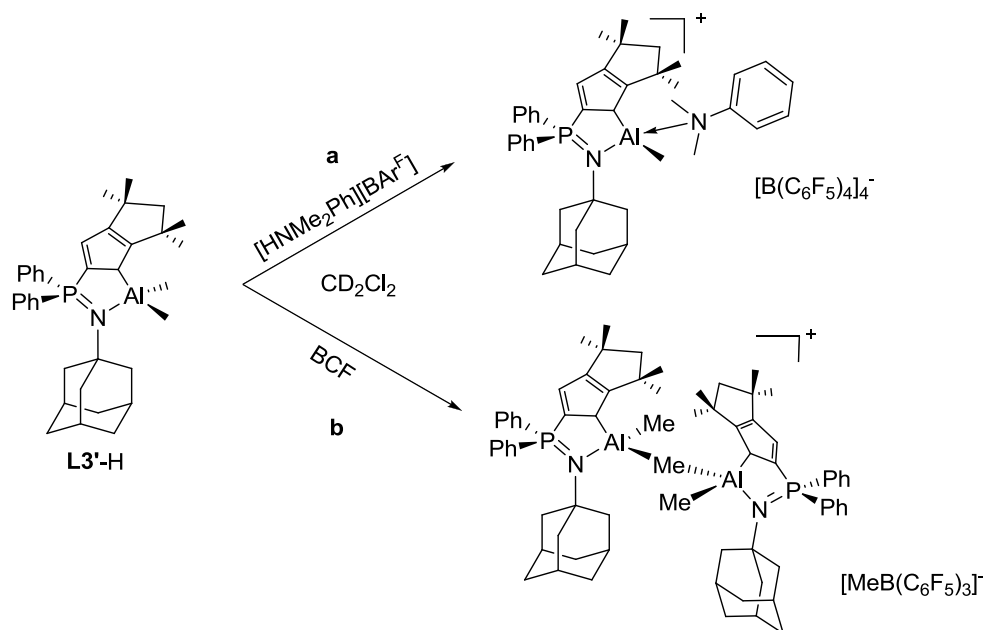
\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3}^* = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NBu}$ .



eckenverknüpfte dimere Monokationen  $[\{(\text{L-X})\text{MR}\}(\mu\text{-R})]^+$ ,<sup>[26a]</sup> eckenverknüpfte Anionenkoordination (Kontaktenpaar)  $[\{(\text{L-X})\text{MR}\}(\mu\text{-R})\text{BR}_3]^+$ <sup>[26a]</sup> sowie die Absättigung mit koordinierenden neutralen Solvensmolekülen oder zusätzlich hinzugegebenen Donoren D  $[(\text{L-X})\text{MR}(\text{D})]^+$ .<sup>[26a]</sup>

Als besonders aussichtsreicher Kandidat für die Stabilisierung von kationischen Aluminiumspezies galt der Ligand **L3'**, der über einen besonders hohen sterischen Anspruch sowie ein ausgeprägtes Donorvermögen verfügt. Des Weiteren zeigt der Komplex **[L3'AlMe<sub>2</sub>]** eine hohe thermische Stabilität, was von Nutzen für dessen Anwendung in der Polymerisationskatalyse sein könnte. Der Komplex **[L3'AlMe<sub>2</sub>]** wurde im NMR-Maßstab mit den gängigen borbasierten Aktivatoren **[Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>]**, **[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAR<sup>F</sup>]** und BCF umgesetzt. Die Umsetzung mit 1 eq **[Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>]** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigte gemäß der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle einen unselektiven Reaktionsverlauf (5 Signale). Die Abstraktion einer Alkyl-Gruppe von einem Aluminiumorganyl mittels **[Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>]** scheint nur wenig Triebkraft zu besitzen, weswegen häufig langsame Reaktionen stattfinden, die zu konkurrierenden Nebenreaktionen führen können.<sup>[87]</sup>

Die Generierung kationischer Spezies durch eine BRÖNSTEDT-Säure-Base-Reaktion mit **[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAR<sup>F</sup>]** ist deutlich etablierter. In der Tat verlief die Reaktion mit **[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAR<sup>F</sup>]** unter den ansonsten gleichen Bedingungen mit einer beachtlichen Selektivität (Route **a**, Schema 5).



**Schema 5:** Umsetzung von **[L3'AlMe<sub>2</sub>]** mit **[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAR<sup>F</sup>]** (a) und BCF (b).

Als Hauptsignal wurde im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 23.9 ppm gefunden, die einen Integralanteil von 89% besitzt. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum wurden drei Signale detektiert ( $\delta_{\text{F}}$  = -133.0, -163.6, -167.4 ppm), die dem Gegenion **[BAR<sup>F</sup>]<sup>-</sup>** zugeschrieben werden können. Die Verschiebungswerte unterscheiden sich kaum von denen, die für die als Edukt eingesetzte Verbindung **[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAR<sup>F</sup>]** gefunden werden ( $\delta_{\text{F}}$  = -133.1, -163.2, -167.3 ppm; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), was auf das Vorliegen eines solvensgetrennten Ionenpaares hinweist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren, wie im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, ebenfalls geringe Mengen an Verunreinigungen zu

detektieren. Dennoch konnten mit Hilfe von 2D-NMR-Methoden alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Das Signal für die AlMe-Gruppe bei  $\delta_{\text{H}} = 0.12$  ppm (Integral 3) sowie für die Cp-Protonen bei  $\delta_{\text{H}} = 6.24$  ppm (Integral 2) sind im Vergleich zum neutralen Aluminiumkomplex deutlich zu tieferem Feld verschoben, wie es bei kationischen Spezies üblicherweise gefunden wird. Bei 3.20 ppm wird ein Signal detektiert, welches im charakteristischen Verschiebungsbereich für an kationische Aluminiumzentren koordiniertes DMA gefunden wird (vgl.  $\delta_{\text{H}} = 3.19$  ppm für  $[\{\text{MeC}(\text{NiPr})_2\text{AlMe}(\text{NMe}_2\text{Ph})\}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ ).<sup>[88]</sup> Die entsprechende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz der stickstoffgebundenen Methylgruppen ist mit 52.2 ppm im Vergleich zu freiem  $\text{NMe}_2\text{Ph}$  ( $\delta_{\text{C}} = 40.7$  ppm)<sup>[89]</sup> deutlich tieffeldverschoben. Die Koordination des schwach nukleophilen tertiären Amins an das Aluminiumzentrum in  $[\text{L3}'\text{AlMe}]^+$  zeigt die, trotz seines hohen sterischen Anspruchs, innewohnende hohe LEWIS-Acidität des Komplexes.

Die Umsetzung mit BCF in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**b**) verlief mit einer fast vergleichbaren Selektivität wie die soeben besprochene Reaktion. Als Reaktionsprodukt wurde gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eine Spezies mit  $\delta_{\text{P}} = 21.2$  ppm (Integralanteil 84%) gefunden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten, trotz vorliegender Verunreinigungen, erneut alle charakteristischen Signale zugeordnet werden. Sehr spezifisch ist das breite Signal bei 0.50 ppm (Integral 3), welches der borgebundenen Methylgruppe zugeordnet werden kann.<sup>[90]</sup> Die beobachtete chemische Verschiebung entspricht der, die bei dem freien Anion  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  gefunden wird. Für ein Kontaktenpaar würden deutlich tieffeldverschobenere Werte erwartet werden (vgl.  $\delta_{\text{P}}(\text{BMe}) = 1.67$  ppm).<sup>[26a]</sup> Dieser Befund wird auch durch die chemischen Verschiebungen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{F}} = 133.1$ ,  $-165.3$  und  $-167.8$  ppm) und die Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta(m,p\text{-F})$  von 2.5 ppm<sup>[91]</sup> bestätigt, die ebenfalls charakteristisch für das freie Anion sind.<sup>[92]</sup> Neben diesen drei neuen Signalen werden mit gleicher Intensität drei Signale gefunden, die dem Edukt BCF zugeschrieben werden können ( $\delta_{\text{F}} = -128.1$ ,  $-143.7$  und  $-161.0$  ppm). Dies zeigt, dass die Stöchiometrie der Reaktion anders als erwartet verlaufen ist. Offensichtlich hat 1 eq Aluminium-Komplex mit 0.5 eq BCF reagiert. Diese Beobachtung ist charakteristisch für das Auftreten eckenverknüpfter dimerer Monokationen des Typs  $[\{(\text{LX})\text{MR}\}(\mu\text{-R})]^+$ .<sup>[26a]</sup> Im Einklang damit werden zwei Signale für die aluminiumgebundenen Methylgruppen gefunden; eines bei  $-0.56$  ppm und das andere bei  $0.25$  ppm im Verhältnis 2 : 1. Die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen liegen gemäß HMQC bei  $-6.7$  ppm für die verbrückende und bei  $-5.3$  ppm für die endständige Methylgruppe. Die gefundenen Verschiebungswerte stimmen mit den in der Literatur beschriebenen gut überein.<sup>[26]</sup> Für das Cp-Proton wird ein Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 5.40$  ppm (Integral 2) gefunden, womit diese Resonanz im Vergleich zum entsprechenden neutralen Komplex etwas zu höherem Feld verschoben ist. Die Anzahl der gefundenen Signale steht im Einklang mit  $C_s$ -Symmetrie und lässt erahnen, dass wie in der neutralen Spezies auch hier fluktuierende Molekülstrukturen beteiligt sind. Sowohl der Hochfeld-Shift der Cp-Protonen im Vergleich zum neutralen Präkursor als auch die  $C_s$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala sind bereits für den CG-artigen kationischen Aluminiumkomplex  $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{AlMe}]^+$  in der Literatur beschrieben worden.<sup>[27]</sup>

In einem abschließenden Versuch sollte eruiert werden, welchen Einfluss ein koordinierendes Lösungsmittel wie THF auf die Dimerbildung nimmt. Die Stabilisierung monokationischer

Aluminiumkomplexe mittels THF-Koordination ist literaturbekannt.<sup>[26b]</sup> Aus diesem Grund wurde die Umsetzung mit BCF nun in dem koordinierenden Solvens  $d^8$ -THF durchgeführt. Bei dieser Reaktion wurde jedoch gemäß NMR-spektroskopischen Befund das gleiche Reaktionsprodukt erhalten wie bei der analogen Reaktion in  $CD_2Cl_2$ , allerdings mit einem geringeren Integralanteil im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ( $\delta_P = 22.6$  (71%) ppm). Die chemischen Verschiebungen im  $^1H$ -NMR-Spektrum differenzieren nur minimal, was auf die veränderte Polarität des NMR-Lösungsmittels zurückgeführt wird. Das erneute Auftreten zweier aluminiumgebundener Methylgruppen im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei  $-0.56$  und  $0.11$  ppm im Verhältnis  $2 : 1$  zeigen deutlich, dass eine Koordination von THF an das Aluminiumzentrum ausgeschlossen werden kann.

Zum Abschluss dieses Kapitels soll nochmal darauf aufmerksam gemacht werden, dass es nicht gelungen ist eine kationische Aluminiumspezies hochrein herzustellen und vollständig zu charakterisieren (z. B. über Kristallstrukturanalyse). In kommenden Arbeiten sollten die Ansatzgrößen erhöht und Aufreinigungsmethoden eruiert werden. Zudem sollten die analytischen Daten dahingehend erweitert werden, möglichst noch genauere Vorstellungen von der Molekülstruktur in Lösung zu erhalten. Als sehr hilfreich sollten sich Heterokernmessungen ( $^{27}Al$ - und  $^{11}B$ -NMR) sowie zusätzliche 2D-NMR-Methoden (NOESY, DOSY)<sup>[93]</sup> erweisen.

## 4 Zusammenfassung

Kationische Aluminocenium-Derivate zeigen, bedingt durch ihre hohe LEWIS-Acidität, hohe Aktivitäten in verschiedenen kationischen Polymerisationsreaktionen. Der Austausch eines Cp-Liganden in einem solchen Aluminoceniumion gegen einen neutralen, zu einer Cp-Einheit verlinkten Liganden mit harter Donorfunktion sollte in Folge des größeren Öffnungswinkels zu einer Komplexklasse führen, die in der Lage sein sollte kationische Spezies bei erhöhter Reaktivität zu stabilisieren. Aufbauend auf dem Hintergrund dieser Struktur-Reaktivitätsbeziehung sollten CpPN-Aluminium-Komplexe sowie deren kationische Derivate synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Für die Komplexe  $[\text{LXAlMe}_2]$  mit  $\text{X} = 1, 2, 3, 3', 4$  und  $7^*$  wurde ein Syntheseprotokoll entwickelt, welches auf der Umsetzung des protonierten Liganden mit einem Überschuss  $\text{AlMe}_3$  in unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Pentan, Toluol) beruht. Für die Synthese der CpPN-Aluminium-Komplexe mit den sterisch deutlich anspruchsvolleren  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Systemen kamen bei der Synthese teilweise drastische Reaktionsbedingungen zum Einsatz ( $100^\circ\text{C}$ , 30 h, Toluol für  $\text{L3}'$ ). Alle dargestellten Aluminium-Komplexe zeigen eine hohe thermische Stabilität und konnten mit Ausnahme von  $[\text{L4AlMe}_2]$  kristallographisch charakterisiert werden. In den Kristallstrukturen wurde durchgehend ein  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus des CpPN-Liganden an das Aluminiumzentrum über das  $\text{C}_{\text{Cp}}(2)$ -Atom des Cp-Rings und den Phosphazenen-Donor gefunden, wobei für die Komplexe mit  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Einheit schwach bindende Anteile des Aluminiumzentrums zum *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom der Cp-Einheit nicht ausgeschlossen werden können. In Lösung zeigen alle Komplexe auf der NMR-Zeitskala  $\text{C}_s$ -Symmetrie, was mit den im Festkörper nachgewiesenen unsymmetrischen  $\eta^1:\eta^1$ -koordinierten Strukturen nicht vereinbar ist und auf dynamische Umlagerungsprozesse zurückgeführt werden kann. Über VT- $^1\text{H}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie wurden die Molekülstrukturen in Lösung untersucht. Bei dem dynamischen Prozess, der zur  $\text{C}_s$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala führt, wird eine symmetrische Spezies durchlaufen, bei welcher der Cp-Ring  $\eta^1$ - oder  $\eta^3$ - an das Aluminiumion koordiniert ist. Bei hohen Temperaturen ist gemäß den Ergebnissen der VT- $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie eine  $\eta^1$ -Koordinierung der Cp-Einheit gegenüber einer  $\eta^{2/3}$ -Koordinierung bevorzugt, während bei niedrigen Temperaturen Aluminium-Spezies mit  $\eta^{2/3}$ -Koordinierung der Cp-Einheit dominieren. Auf dieser Basis wird ein Umlagerungsmechanismus postuliert, der bei hohen Temperaturen durch [1,5]-sigmatrope Umlagerungen und bei niedrigen Temperaturen durch haptotrope  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerungen gekennzeichnet ist.

Der neutrale Komplex  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  wurde hinsichtlich seines Potentials in der Stabilisierung kationischer Aluminium-Spezies mit verschiedenen borbasierten Aktivatoren „gescreent“. Bei den Umsetzungen mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  und BCF in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurden mit recht guter Selektivität (89 und 84%) Spezies generiert, die sich NMR-spektroskopisch charakterisieren ließen. Die Auswertung der NMR-Spektren liefert starke Hinweise auf das Vorliegen einer DMA-koordinierten kationischen Spezies sowie der Bildung von  $\mu$ -Me-verbrückten dimeren

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L3}' = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}i\text{Bu}$ .

Monokationen in Abwesenheit eines *N*-zentrierten Donors. Dieses Reaktivitätsmuster zeigt die trotz seines hohen sterischen Anspruchs vorhandene hohe LEWIS-Acidität des Komplexes  $[\mathbf{L3'}\text{AlMe}]^+$ .

## 5 Literatur

- [1] Reviews über Cp-Verbindungen des s- und p-Blocks: (a) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237-2244; (b) P. Jutzi, N. Burford, *Synthesis, Reactivity and Application in Metallocenes*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; (c) P. Jutzi, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 342-353.
- [2] P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 483-494.
- [3] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-990.
- [4] V.M. Rayon, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4693-4707.
- [5] P.H.M. Budzelaar, J.J. Eigelberts, J.H. van Lenthe, *Organometallics* **2003**, 22, 1562-1576.
- [6] C. Lambert, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187-1199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1129-1141.
- [7] P.J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 189, 1-17.
- [8] J.D. Fisher, M.-Y. Wie, R. Willett, P.J. Shapiro, *Organometallics* **1994**, 13, 3324-3329.
- [9] M. Huber, A. Kurek, I. Krossing, R. Mülhaupt, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1787-1793.
- [10] J.D. Fisher, P.H.M. Budzelaar, P.J. Shapiro, R.J. Staples, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, 16, 871-882.
- [11] In „slipped“-Sandwichstrukturen von Hauptgruppenelementen wird häufig auch ein  $\eta^1(\pi)$  Koordinationsmodus gefunden, bei der die Koordination über ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom der Cp-Einheit stattfindet.
- [12] (a) M. Bochmann, D.M. Dawson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2371-2373; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2226-2229; (b) J.P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 2285-2293; (c) K. Matyjaszewski, P. Sigwalt, *Polym. Int.* **1994**, 35, 1-26; (d) X. Bi, D. Wang, Z. Wu, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2002**, 179, 53-57; (e) B. Lian, H. Ma, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2009**, 9033-9042; (f) S. Dagorne, M. Bouyahyi, J. Vergnaud, J-F. Carpentier, *Organometallics* **2010**, 29, 1865-1868.
- [13] (a) A. Rodriguez-Delgado, E.Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 961-974; (b) A.D. Bolig, E.Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7943-7944; (c) D.G.H. Ballard, R.J. Bowles, D.M. Haddleton, S.N. Richards, R. Sellens, D.L. Twose, *Macromolecules* **1992**, 25, 5907-5913; (d) W. Liu, T. Nakano, Y. Okamoto, *Polymer* **2000**, 41, 4467-4472.
- [14] C.H. Bamfort, S. Brumby, *Makromol. Chem.* **1970**, 134, 159-164.
- [15] (a) D.A. Atwood, J.A. Jegier, D. Rutherford, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6779-6780; (b) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147-6176; (c) N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Reau, J-B. Cazaux, G. Bertrand, *Organometallics* **1998**, 17, 3599-3608; (d) J-T. Issenhuth, J. Pluinage, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 31, 4701-4709; (e) H. Du, A.H. Velders, P.J. Dijkstra, J. Sun, Z. Zhong, X. Chen, J. Feijen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9836-9845; (f) S. Milione, F. Grisi, R. Centore, A. Tuzi, *Organometallics* **2006**, 25, 266-274; (g) M. Shen, W. Huang, W. Zhang, X. Hao, W.H. Sun, C. Redshaw, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9912-9922; (h) L.C. Liang, F.-Y. Chen, M.H. Huang, L.C. Cheng, C.W. Lia, H.M. Lee, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9941-9951.
- [16] A.V. Korolev, I.A. Guzei, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11605-11606.
- [17] (a) P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4436-4437; (b) Y. Kita, Y. Yoshida, S. Kitagaki, S. Mihara, D.-F. Fang, A. Furukawa, K. Higuchi, H. Fujioka, *Tetrahedron* **1999**, 55, 4979-4998; (c) H. Yamamoto, S. Saito, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 239-245.
- [18] J. Boor, *ZIEGLER-NATTA Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [19] (a) K. Ziegler, H.G. Tosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll, W.R. Kroll, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 121; (b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323-350.
- [20] H. Martin, H. Bretinger, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1283-1288.
- [21] J.S. Kim, L.M. Wijcinski, S. Liu, J.C. Sworen, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5668-5669.
- [22] D. Pappalardo, M. Mazzeo, P. Montefusco, C. Tedesco, C. Pellecchia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1292-1298.
- [23] M. Bruce, V.C. Gibson, C. Redshaw, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2523-2524.
- [24] P.A. Cameron, V.C. Gibson, C. Redshaw, J.A. Segal, M.D. Bruce, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* **1999**, 1883-1884.
- [25] A.V. Korolev, E. Ihara, I.A. Guzei, V.G. Young, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8291-8309.
- [26] (a) M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8125-8126; (b) D. Pappalardo, C. Tedesco, C. Pellecchia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 621-628; (c) S. Dagorne, I. A. Guzei, M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 274-289; (d) M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8125-8126.
- [27] D. Pappalardo, C. Pellecchia, G. Milano, M. Mella, *Organometallics* **2009**, 28, 2554-2562.
- [28] M.P. Shaver, L.E.N. Allan, V.C. Gibson, *Organometallics* **2007**, 26, 2252-2257.
- [29] J.A. Olson, R. Boyd, J.W. Quail, S.R. Foley, *Organometallics* **2008**, 27, 5333-5338.
- [30] E. Ihara, V.G. Young, Jr.; R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8277-8278.

- [31] G. Talarico, P.H.M. Budzelaar, *Organometallics* **2000**, *19*, 5691-5695.
- [32] G. Talarico, V. Busico, *Organometallics* **2001**, *20*, 4721-4726.
- [33] H. Hajbs, *Complex Hydrides and Related Reducing Agents in Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, **1979**.
- [34] P.H.M. Budzelaar, G. Talarico, *Struct. Bonding* **2003**, *105*, 141-165.
- [35] R.G. Cavell, K. Aparna, R.P.K. Babu, Q. Wang, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 137-143.
- [36] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 179-199.
- [37] CG-Komplexe des Galliums und Indiums: J.M. Pietryga, J.N. Jones, L.A. Mullins, R.J. Wiacek, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 2072-2073; CG-Komplexe der Gruppe 15: R.J. Wiacek, C.L.B. Macdonald, J.N. Jones, J.M. Pietryga, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 430-431.
- [38] J.M. Pietryga, J.D. Gordan, A. Voigt, R.J. Wiacek, C.L.B. Macdonald, A.H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7713-7714.
- [39] Der Begriff CG-artig soll betonen, dass es sich bei einigen der dargestellten CGCs des Aluminiums um keine CGCs im Sinne der ursprünglichen Definition von STEVENS *et al.* handelt. Demnach sind solche Komplexe als CGCs zu bezeichnen, in denen ein  $\pi$ -Donor in  $\eta^5$ -Mannier und eine damit verlinkte zweite Donorfunktion derart an ein Metallzentrum koordiniert sind, so dass der Winkel am Metallzentrum kleiner ist als in entsprechenden unverbrückten Komplexen. Später wurden jedoch auch andere Komplextypen, unter anderem Komplexe mit anderen Haptizitäten (z. B.  $\eta^1:\eta^1$ ) oder längeren *ansa*-Brücken ( $n \geq 2$ ), in diese Definition eingeschlossen. Nachzulesen in: H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [40] K-C. Son, Y-J. Lee, M. Cheong, J. Ko, S.O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12086-12087.
- [41] J-D. Lee, S-K. Kim, T-J. Kim, W-S. Han, Y-J. Lee, D-H. Yoo, M. Cheong, J. Ko, S.O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9904-9917.
- [42] B. Quian, D.L. Ward, R.S. Milton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3070-3076.
- [43] (a) S-J. Lee, P.J. Shapiro, B. Twamley, *Organometallics* **2006**, *25*, 5582-5586; (b) C.T. Burns, P.J. Shapiro, P.H.M. Budzelaar, R. Willett, A. Vij, *Organometallics* **2000**, *19*, 3361-3367.
- [44] F. Laquai, *Protokoll zum Forschungspraktikum im AK Sundermeyer*, Marburg, **2001**.
- [45] M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [46] Datenblatt Trimethylaluminium, SIGMA ALDRICH, abgerufen am 11.09.2010.
- [47] N. Kleigrew, W. Steffen, T. Blömker, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, J.-C. Wasilke, G. Wu, G.C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955-13968.
- [48] Bei freier Drehbarkeit um die N-C<sub>Dip</sub>-Achse sind die Methylgruppen (Me<sub>2</sub>CH) auf jeder Seite des aromatischen Ringsystems zueinander enantiotop. Eine eingeschränkte Rotation um die N-C<sub>Dip</sub>-Achse bedingt bei formalem Austausch einer Methylgruppe gegen einen „Dummy“-Substituenten X, dass gleichzeitig ein chirales Zentrum und eine chirale Achse (Atropisomerie) generiert werden. Folglich sind die Methylgruppen (Me<sub>2</sub>CH) auf jeder Seite des aromatischen Ringsystems nun diastereotop.
- [49] C. Wallenhorst, G. Kehr, H. Luftmann, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2008**, *27*, 6547-6556.
- [50] (a) A. Petrov, *Dissertation*, Marburg, **2008**; (b) N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [51] A.F. Hollemann, E.N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2007**.
- [52] P. Jutzi, J. Dahlhaus, M. Bangel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, C13-C15.
- [53] N.K. Hangaly, A.R. Petrov, M. Elfferding, Klaus Harms, Jörg Sundermeyer, *Organometallics* **2010**, *in preparation*.
- [54] (a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217-295; (b) J.J. Eisch, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [55] aktueller Review: I.D. Gridnev, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1798-1818; (siehe Verweise hierin auf ältere Reviews).
- [56] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1983**, *10*, 808-809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 350-351.
- [57] Experimentell von Bedeutung ist die Verwendung eines speziellen, aluminiumfreien Probenkopfes, da die normalerweise eingesetzten Multikern-NMR-Probenköpfe i. d. R. Aluminium enthalten und zu einem Probenkopf-Hintergrundsignal („acoustic ringing“) führen. Da dieses „Probenkopfsignal“ breit ist, wirkt es sich als besonders störend beim Nachweis der Resonanzen von Aluminium-Quadrupolkernen aus. Es empfiehlt sich daher durch Blindproben mögliche Hintergrundsignale zu identifizieren: E. Fukushima, S.B.W. Roeder, *J. Magnet. Res.* **1979**, *33*, 199-203.
- [58] (a) R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 851-871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 861-881; (b) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *33*, 155-168.
- [59] P. Jutzi, J. Dahlhaus, B. Neumann, H-G. Stämmler, *Organometallics* **1996**, *15*, 747-752.
- [60] X. Tian, R. Fröhlich, T. Pape, N.W. Mitzel, *Organometallics* **2005**, *24*, 5294-5298.
- [61] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983-996.

- [62] M.A. McKinney, D.T. Haworth, *J. Chem. Ed.* **1980**, 52, 110-112.
- [63] A. Stefani, P. Pino, *Helv. Chim. Act.* **1972**, 55, 112-113.
- [64] O. Gropen, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 157-162.
- [65] D.A. Drew, A. Haaland, *Chem. Commun., J. Chem. Soc.* **1972**, 1300-1301.
- [66] P.J. Shapiro, S.-J. Lee, P. Perrotin, T. Cantrell, A. Blumenfeld, B. Twamley, *Polyhedron* **2005**, 24, 1366-1381.
- [67] Für eine Linienformanalyse zur Bestimmung der Aktivierungsbarrieren der Umlagerung wurden um den Koaleszenzpunkt herum zu wenige Messungen vorgenommen. Dies ist wichtig, da sich hier die Linienform bereits bei geringen Temperaturänderungen stark ändert; siehe: (a) L.M. Jackmann, F.A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, London, **1975**; (b) T. Linder, *Dissertation*, Marburg, **2008**. Des weiteren scheint noch ein anderes, nicht auf der NMR-Zeitskala auflösbares Gleichgewicht, wie etwa das postulierte vorgelagerte  $\eta^1 \leftrightarrow \eta^2$ -Gleichgewicht, zu einer Signalverbreiterung zu führen. Für eine möglichst genaue Berechnung kinetischer Parameter ist allerdings die Linienbreite bei komplett „eingefrorener“ Dynamik von Relevanz: (c) H.M. Bell, *Chem. Ed.* **1976**, 53, 665.
- [68] N. Trong Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 110-116.
- [69] P.R. Schonberg, R.T. Paine, C.F. Campana, E.N. Duesler, *Organometallics* **1982**, 1, 799-807.
- [70] K.A.O. Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 26, 8486-8494.
- [71] D.F. Grant, R.C.G. Killeen, J.L. Lawrence, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 377-379.
- [72] C.V. Cárdenas, M.A.M. Hernandez, J.-M. Grévy, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6441-6448.
- [73] A.M. Bradford, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1992**, 11, 111-115.
- [74] P.C. Jha, A. Krishnan, P.K. Das, S. Ramasesha, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 2873-2881.
- [75] (a) J. J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 241-249; (b) U. Casellato, D. Ajo, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Crystallogr. Spectros. Res.* **1988**, 18, 583-588; (c) J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 350-365.
- [76] D.F. Grant, R.C.G. Killeen, J.L. Lawrence, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 377-379.
- [77] D.A. Smith, A.S. Batsanov, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, D.C. Apperley, J.A.K. Howard, P.W. Dyer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8802-8805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8674-8677.
- [78] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-452.
- [79] S.G. Bott, H. Elgamil, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1796-1797.
- [80] D.A. Atwood, M.J. Harvey, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 37-52.
- [81] Reviews über kationische Aluminiumkomplexe: (a) D.A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 407-430; (b) S. Dagorne, D.A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4037-4069.
- [82] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1714-1716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1655-1657.
- [83] (a) G.C. Welch, W.E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2004**, 23, 1811-1818; (b) J.D. Masuda, D.M. Walsh, P. Wie, D. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 1819-1824.
- [84] C.M. Ong, P. McKarns, D.W. Stephan, *Organometallics* **1999**, 18, 4197-4204.
- [85] J.S. Kim, L.M. Wojcinski, II, S. Liu, J.C. Sworen, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5668-5669.
- [86] E. Ihara, V.G. Young, Jr., R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8277-8278.
- [87] M. Bochmann, M.J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, 17, 5908-5912.
- [88] M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8125-8126.
- [89] S. Dagorne, I.A. Guzei, M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 274-289.
- [90] (a) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015-10031; (b) D.J. Gillis, M.-J. Tudoret, M.C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2543-2545.
- [91] M.L.H. Green, J. Saßmannshausen, *Chem. Commun.* **1999**, 115-116.
- [92] S.K. Spitzmesser, V.C. Gibson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 673, 95-101.
- [93] S. Beck, A. Geyer, H.-H. Brintzinger, *Chem. Commun.* **1999**, 2477-2478.



# Kapitel 6: CpPN-Komplexe des Magnesiums

---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Cyclopentadienylverbindungen des Magnesiums .....</b>	<b>310</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>311</b>
<b>3</b>	<b>Allgemeine Syntheserouten .....</b>	<b>312</b>
<b>4</b>	<b>CpPN-Magnesium-Komplexe .....</b>	<b>313</b>
4.1	Umsetzungen mit $\text{MgBu}_2$ .....	313
4.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Halbsandwich-Komplexe .....	314
4.3	Kristallographische Charakterisierung der Halbsandwich-Komplexe .....	319
4.4	Thermische Stabilität der Halbsandwich-Komplexe.....	323
4.5	Andere Alkaneliminierungsreaktionen .....	324
4.6	Kristallographische Charakterisierung der Magnesocen-Derivate .....	326
4.6.1	$[(\text{L1})_2\text{Mg}]$ .....	327
4.6.2	$[(\text{L2})_2\text{Mg}]$ .....	329
4.6.3	$[(\text{L3}')_2\text{Mg}]$ .....	330
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>333</b>
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>334</b>

# 1 Cyclopentadienylverbindungen des Magnesiums

Die beträchtlichen Fortschritte, die in den letzten Jahren bei der Erforschung der Chemie von Organometallverbindungen der Erdalkalimetalle gemacht wurden,<sup>[1]</sup> haben das Interesse an dem Einsatz dieser gut verfügbaren, kostengünstigen und relativ untoxischen Verbindungen in katalytischen Prozessen geweckt.<sup>[2]</sup> Da Erdalkalimetallorganyle sowohl LEWIS-saure als auch BRØNSTEDT-basische Eigenschaften in sich vereinen, sind sie geradezu prädestinierte Katalysatoren für die MMA-Polymerisation,<sup>[3]</sup> die ringöffnende Polymerisation<sup>[4]</sup> und Enolat-Additionen.<sup>[5]</sup> Andere potentielle Anwendungsgebiete von industrieller Relevanz sind metallkatalysierte Hydrierungen,<sup>[6]</sup> CH-Aktivierungen<sup>[7]</sup> und Hydroaminierungsreaktionen.<sup>[8]</sup>

Die ersten Magnesiumorganyle wurden bereits vor über 100 Jahren dargestellt<sup>[9]</sup> und führten damals zu einer stürmischen Entwicklung der metallorganischen Chemie.<sup>[10]</sup> Durch ihre hohe Reaktivität gepaart mit guter Stabilität und leichter Zugänglichkeit haben sich Organometallverbindungen des Magnesiums zu einer der am häufigsten eingesetzten Substanzklasse in der organischen und metallorganischen Synthesechemie entwickelt.<sup>[11]</sup> Obwohl Cyclopentadienyl-GRIGNARD-Verbindungen (CpMgCl) schon seit 1914 bekannt waren,<sup>[12]</sup> gelang die Darstellung des homoleptischen Derivates Bis(cyclopentadienyl)-magnesium (Magnesocen) erst 1954.<sup>[13]</sup> Die strukturelle Charakterisierung erfolgte 1975, wobei im Festkörper eine sandwichartige, gestaffelte Konformation der beiden Cp-Einheiten gefunden wurde (ferrocenanalogue Sandwich-Struktur).<sup>[14]</sup> Gekippte Sandwichstrukturen sind für Magnesocene bisher nur in Einzelfällen beschrieben worden, bei denen an der Cp-Einheit sterisch sehr anspruchsvolle Reste gebunden sind (z. B. Hexakis(trimethylsilyl)-magnesocen).<sup>[15]</sup> Der Ionenradius des Magnesiumions gleicht mit 72 pm (KZ = 6)<sup>[16]</sup> demjenigen des Zirkoniums.<sup>[17]</sup> Als relativ hartes wenig polarisierbares Ion<sup>[18]</sup> ist die Wechselwirkung mit Cyclopentadienyl-Liganden als überwiegend ionisch zu beschreiben.<sup>[19]</sup> Die Annahme einer hauptsächlich elektrostatischen Wechselwirkung wurde durch DFT-Rechnungen bestätigt, die in Magnesocen eine metallzentrierte Ladung von +1.76 fanden.<sup>[20]</sup> Trotz der Struktur analogie zum Ferrocen unterscheidet sich Magnesocen in der chemischen Reaktivität beträchtlich von diesem. So zeichnet sich die Cp-Einheit durch eine relativ hohe Basizität aus, wodurch z. B. Reaktionen mit Alkoholen zu den entsprechenden Alkoxo-Derivaten ermöglicht werden.<sup>[21]</sup> Außerdem zeigt Magnesocen eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Basenaddukten.<sup>[22]</sup> So wurde in der Literatur über LEWIS-Säure-Base-Addukte mit sauerstoff-, stickstoff- und phosphorhaltigen Donormolekülen berichtet.<sup>[23]</sup> Sogar mit vielen aliphatischen Aminen werden stabile Addukte gebildet, wohingegen bei der Koordination von aromatischen Aminen eine langsame Protolyse unter Bildung von Amido-Komplexen stattfindet.<sup>[24]</sup> Obwohl die  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit für Cyclopentadienyl-Derivate des Magnesiums das üblichste Strukturmotiv darstellt, wurden im Einklang mit der Strukturvielfalt anderer Cp-Derivate von s- und p-Blockelementen auch alternative Bindungsmodi gefunden.<sup>[25]</sup> In Basenaddukten von Magnesocen-Derivaten wurde z. B. über sehr unterschiedliche Koordinationsmodi berichtet, die von einer  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination<sup>[1]</sup> in THF-Addukten [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>: $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mg(thf)<sub>2</sub>] über  $\eta^5:\eta^2$  in diglyme-Addukten [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>: $\eta^2$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mg(diglyme)] bis zur gewöhnlichen  $\eta^5:\eta^5$ -Koordination in Mono-ACN-Addukten [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>: $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mg(ACN)] reichen.<sup>[23c]</sup>

Eine große Herausforderung bei der Isolierung von Halbsandwich-Erdalkalimetall-Komplexen<sup>[26]</sup> sind „SCHLENK-artige“ Gleichgewichte, bei denen „*ligand scrambling*“ unter Bildung von Metallocen-Derivaten beobachtet wird ( $2 \text{ CpMX} \rightarrow \text{MX}_2 + \text{MCp}_2$ ).<sup>[27]</sup> Aus diesem Grund sind für die kinetische Stabilisierung von Halbsandwich-Derivaten mehrere Konzepte entwickelt worden, die eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten an der Cp-Einheit sowie die Verlinkung mit einer zweiten Donorfunktion einschließen. Eine Ausführungsform der zuletzt genannten Variante wurde mit der Darstellung von *ansa*-verbrückten Magnesocen-Derivaten realisiert.<sup>[28]</sup> Auch wenn GRIGNARD-Reagenzien mit CGC-Ligandmotiv häufig als Zwischenstufe in der Synthese von entsprechenden Übergangsmetall-Komplexen eingesetzt wurden,<sup>[29]</sup> sind strukturell charakterisierte CGCs der Erdalkalimetalle bislang auf den von TAMM und Mitarbeitern beschriebenen Calcium-Komplex **1** (Abbildung 1) mit Cyclopentadienyl-Imidazolin-2-Iminato-Liganden beschränkt.<sup>[30]</sup> Für Magnesium wurden bisher nur wenige Cyclopentadienyl-Verbindungen mit verlinkter  $\sigma$ -Donorfunktion beschrieben. Dazu gehören die in Abbildung 1 dargestellten *N,N*-Dimethylaminoethyl-substituierten Cp-Derivate **2**<sup>[31]</sup> oder die Skorpionat-Cp-Hybride **3**,<sup>[32]</sup> die auf Liganden mit elongierter *ansa*-Funktion und zusätzlichen *N*-Donoren basieren.

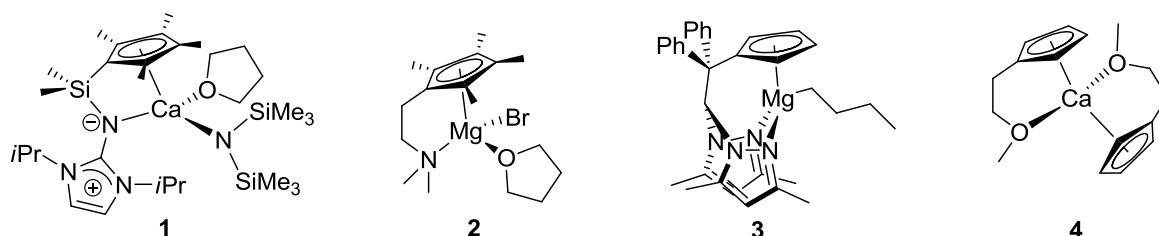


Abbildung 1: Cyclopentadienylverbindungen mit zusätzlich verlinkter Donorfunktion.

Komplex **3** zeichnet sich durch eine sterisch sehr überfüllte Koordinationssphäre aus und konnte aus diesem Grund solvensfrei als mononukleare Spezies kristallisiert werden. Die Verbindung hat sich als sehr effizienter Initiator für die ringöffnende Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton und Lactid etabliert. Neben den Cp-Erdalkalimetall-Komplexen mit verlinkten *N*-Donoren wurden für Calcium auch Cp-Liganden mit Methoxyethyl-Verlinkung untersucht und dabei u. a. der in Abbildung 1 dargestellte calcocenartige Komplex **4** charakterisiert.<sup>[33]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

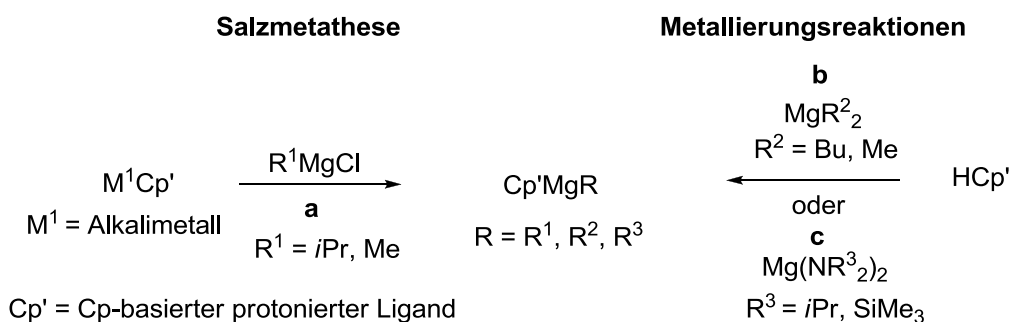
Magnesiumverbindungen mit CGC-Ligandmotiv sind, trotz ihres häufigen Einsatzes als Cp-Übertragungsreagenzien, bisher weder strukturell noch hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität genauer untersucht worden. Dabei könnte eine gespannte Chelatkoordination, die durch die sterische Ausstattung des Ligandenregimes ausreichend stabilisiert ist zu neuen Strukturmotiven und infolge der offenen Koordinationssphäre zu einem interessanten Reaktivitätsmuster führen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten reaktive Halbsandwich-Komplexe des Magnesium mit CpPN-Ligandenregime dargestellt und charakterisiert werden. Als Fernziel wurde deren Einsatz in der Polymerisationskatalyse polarer Monomere und der katalytischen Hydroaminierung definiert.

### 3 Allgemeine Syntheserouten

Zur Darstellung von metallorganischen Magnesium-Derivaten haben sich die folgenden Synthesemethoden etabliert:<sup>[34]</sup>

- Salzmetathese (Route **a**, Schema 1)
- Alkaneliminierung (Route **b**, Schema 1)
- Amineliminierung (Route **c**, Schema 1)
- Redox-Transmetallierung ( $2/x \text{ MR}_x \text{ (M = Hg, }^{[35]} \text{ Sn)}^{[2]} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgR}_2$ )
- Metallierung ( $2 \text{ HR} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgR}_2$ )<sup>[36]</sup>
- Metall-Metall-Austausch ( $2/x \text{ MR}_x \text{ (M = Sn)}^{[37]} + \text{MgR}_2 \rightarrow \text{MgR}_2$ )

Die verschiedenen Möglichkeiten der modernen Ausführungsformen dieser Synthesemethoden wurden in einem aktuellen Review-Artikel besprochen.<sup>[2]</sup> Für die Darstellung von Halbsandwich-Komplexen besitzen die drei in Schema 1 dargestellten Reaktionen einen besonders hohen Stellenwert.



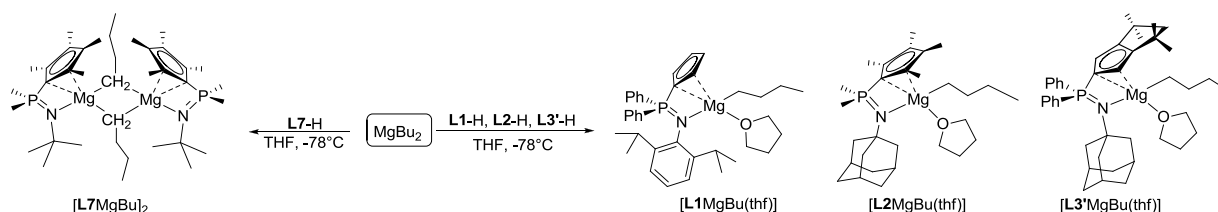
**Schema 1:** Mögliche Syntheserouten zu Halbsandwich-Komplexen des Magnesiums (**a**: Salzmetathese, **b**: Alkaneliminierung, **c**: Amineliminierung).

Die Salzmetathese **a** besitzt den Vorteil, dass mit GRIGNARD-Reagenzien gut verfügbare und leicht herstellbare Edukte eingesetzt werden können.<sup>[38]</sup> Insbesondere bei der Darstellung von Komplexen mit sehr elektropositiven Metallen wie Magnesium stellen jedoch neben der *at*-Komplexbildung unvollständige Umsätze und demzufolge Schwierigkeiten bei der Isolierung der gewünschten Verbindungen naheliegende Syntheseprobleme dar. Metallierungsreaktionen, welche die Alkaneliminierung (häufig eingesetzte Reagenzien:  $\text{MgMe}_2$ ,  $\text{MeMgCl}$ ,  $\text{MgBu}_2$ )<sup>[39]</sup> und die Amineliminierung (häufig eingesetzte Reagenzien:  $\text{Mg}(\text{NiPr}_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ) einschließen,<sup>[40]</sup> sind für die Darstellung von Halbsandwich-Komplexen des Magnesiums i. d. R. deutlich besser geeignet. Die Vorläufer sind synthetisch gut zugänglich (oder kommerziell erhältlich), haben eine ausgeprägte Reaktivität und sind ausreichend thermisch stabil.

## 4 CpPN-Magnesium-Komplexe

### 4.1 Umsetzungen mit $\text{MgBu}_2$

Kommerziell erhältliches Dibutylmagnesium hat sich als gut geeigneter Präkursor für Metallierungsreaktionen von Cp-Verbindungen etabliert.<sup>[41]</sup> Aus diesem Grund wurde für die Darstellung von CpPN-Halbsandwich-Komplexen des Magnesiums die Alkaneliminierungsroute unter Verwendung von  $\text{MgBu}_2$  als Metallierungsreagenz gewählt (Schema 2).



**Schema 2:** Umsetzung der Liganden **L1-H**, **L2-H**, **L3'-H** und **L7-H** mit  $\text{MgBu}_2$  (die vorgeschlagene Haptizität der gebildeten CpPN-Halbsandwich-Komplexe basiert auf den Ergebnissen kristallographischer Studien; siehe Kapitel 4.3).

Die Umsetzungen mit den Liganden **L1-H**, **L2-H**, **L3'-H**\* und **L7-H** wurden in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach dem Aufwärmen auf RT wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bei allen vier Umsetzungen hochselektive Reaktionsabläufe festgestellt. Die Lösungen wurden eingengt, die Rückstände in Pentan oder Hexan aufgeschlämmt und anschließend filtriert. Mit Ausnahme des Reaktionsproduktes der Umsetzung mit dem Liganden **L1** waren die dargestellten Halbsandwich-Komplexe schwerlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln, so dass die Verbindungen  $[\text{L2MgBu}(\text{thf})]$ ,  $[\text{L3'MgBu}(\text{thf})]$  und  $[\text{L7MgBu}]_2$  nach ausgiebigem Waschen der Filtrationsrückstände mit Pentan oder Hexan und anschließendem Trocknen im Feinvakuum als weiße Feststoffe erhalten wurden. Der Hauptanteil der Verbindung  $[\text{L1MgBu}(\text{thf})_x]$  wurde hingegen im Filtrat gefunden. Eine Isolierung des betreffenden Komplexes gelang nach Umkristallisation aus hexanischer Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$ . Alle Magnesiumverbindungen wurden für etwa 10 h im Feinvakuum getrocknet und anschließend  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Stoffmengenanteile an THF in den verschiedenen Substanzen gefunden. Während in  $[\text{L2MgBu}(\text{thf})]$  stöchiometrische Mengen an THF detektiert wurden (1 eq), konnte für die entsprechende Verbindung mit dem Liganden **L7** kein THF mehr gefunden werden. In den Komplexen  $[\text{L1MgBu}(\text{thf})_x]$  und  $[\text{L3'MgBu}(\text{thf})_x]$  wurden hingegen noch etwa 2 eq THF detektiert. Um die solvensfreien Verbindungen der CpPN-Komplexe mit den Liganden **L1**, **L2** und **L3'** zu erhalten, wurden die entsprechenden Substanzen für weitere 10 h im Hochvakuum ( $\sim 10^{-5}$  mbar) getrocknet. Eine anschließend durchgeführte  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung zeigte jedoch, dass in den Verbindungen  $[\text{L1MgBu}(\text{thf})]$  und  $[\text{L3'MgBu}(\text{thf})]$  noch je 1 eq THF gebunden war, während sich für den Komplex  $[\text{L2MgBu}(\text{thf})_{0.5}]$  die Stoffmenge an THF halbiert hatte. Der letztere Befund zeigt, dass für

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

den CpPN-Magnesium-Komplex mit dem Liganden **L2**\* das gebundene THF sukzessive im Hochvakuum entfernt werden kann.

In der Literatur wurde darüber berichtet, dass Basenaddukte von Magnesocenen schonend getrocknet werden müssen, da die Koordination der betreffenden Basen eine ausgeprägte Reversibilität aufweist und diese somit im Vakuum schrittweise entfernt werden können.<sup>[23c]</sup> Für THF-Addukt-Komplexe früher Erdalkalimetalle wurde hingegen häufig beobachtet, dass eine Entfernung der Solvensmoleküle unter milden Bedingungen Schwierigkeiten bereitet.<sup>[42]</sup> Dass dies auch für die CpPN-Magnesium-Komplexe [**L2**MgBu(thf)], [**L1**MgBu(thf)] und [**L3'**MgBu(thf)] zutrifft, beweist die hohe Oxophilie und LEWIS-Acidität der betreffenden Magnesiumzentren. Da die Magnesium-Verbindung mit dem Liganden **L7** als einzige solvensfrei isoliert wurde, lag die Sättigung des LEWIS-aciden Magnesiumzentrums durch die Bildung eines  $\mu$ -verbrückten Dimers [**L7**MgBu]<sub>2</sub> nahe.<sup>[43]</sup>

## 4.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Halbsandwich-Komplexe

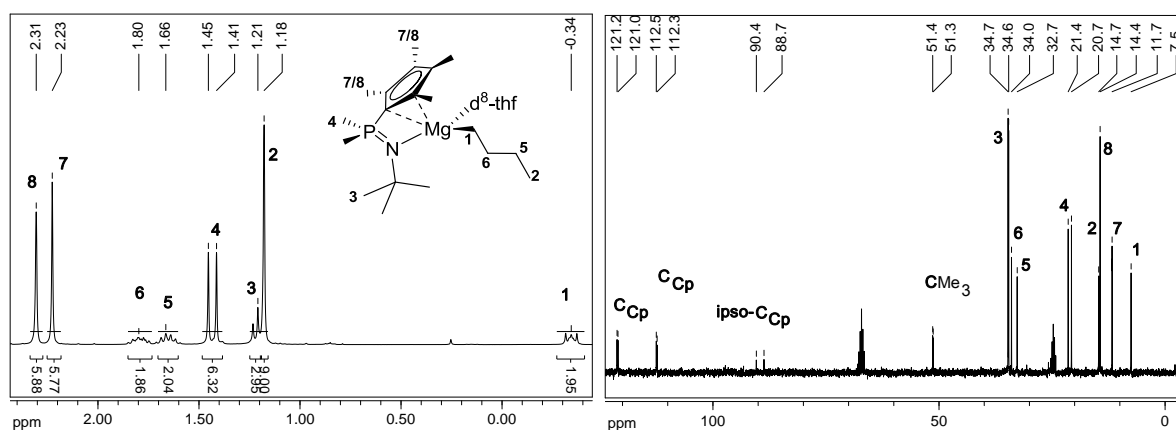
Als Solvens-Addukte zeigen die Verbindungen [**L1**MgBu(thf)] und [**L3'**MgBu(thf)] eine gute Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln und konnten demzufolge in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösungsmittel NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Der Komplex [**L2**MgBu(thf)<sub>0.5</sub>] mit substöchiometrisch gebundenem THF sowie die solvensfreie Verbindung [**L7**MgBu]<sub>2</sub> waren hingegen schwerlöslich in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Durch die Zugabe geringer Mengen d<sup>8</sup>-THF wurde die Löslichkeit signifikant erhöht, was die Überführung in die Mono-THF-Addukte nahelegt und eine NMR-spektroskopische Charakterisierung in einer C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/d<sup>8</sup>-THF-Mischung (5:1) ermöglichte. Relevante Resonanzen der vier Verbindungen in den aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren sind in Tabelle 1 aufgeführt. In Abbildung 2 ist exemplarisch das <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung [**L7**MgBu]<sub>2</sub> dargestellt.

Die chemischen Verschiebungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum liegen zwischen 9.2-16.0 ppm und damit im gleichen Verschiebungsbereich, welcher für  $\eta^5:\eta^1$ -chelatisierte Zirkonium- (siehe Abschnitt CpPN-Zirkonium-Komplexe) und nichtparamagnetische Seltenerdmetall-Komplexe gefunden wurde.<sup>[44]</sup>

Alle vier CpPN-Magnesium-Komplexe zeigen bei RT C<sub>s</sub>-Symmetrie auf der NMR-Zeitskala, was sich in jeweils zwei Signalen für die H<sub>Cp</sub>- bzw. Me<sub>Cp</sub>-Protonen und einem Signal für die betreffenden PMe<sub>2</sub>-Protonen ausweist. Ebenso werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für die Me<sub>Cp</sub>-, drei für die C<sub>Cp</sub>- (inklusive *ipso*-C<sub>Cp</sub>) und schließlich nur ein Signal für die PMe<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome gefunden.

Die MgCH<sub>2</sub>-Protonen erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwischen -0.42 und 0.01 ppm, die betreffenden Kohlenstoffatome zeigen Resonanzen zwischen 6.8 und 9.4 ppm. Die Verschiebungswerte liegen damit im üblichen Bereich für terminal gebundene Butylsubstituenten.<sup>[32,45]</sup>

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, **L3'** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu.



**Abbildung 2:** links: Relevanter Teilbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:d<sup>8</sup>-THF = 5:1) von [L7MgBu]<sub>2</sub>; rechts: Ausschnitt aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von [L7MgBu]<sub>2</sub>.

Für alle vier Verbindungen konnten die Signale für die *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atome detektiert werden. Die betreffenden Resonanzen erscheinen in einem Verschiebungsbereich zwischen 89.5–101.4 ppm mit relativ hohen <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplungskonstanten zwischen 127.5–136.7 Hz. Sowohl die Verschiebungswerte als auch die Kopplungskonstanten zeigen einen hohen sp<sup>2</sup>-Charakter des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatoms an.

**Tabelle 1:** Relevante <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen der Verbindungen [L1MgBu(thf)]\* und [L3\*MgBu(thf)] in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sowie [L2MgBu(thf)<sub>0.5</sub>] und [L7MgBu]<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:d<sup>8</sup>-THF (5:1) in ppm.

	[L1MgBu(thf)]	[L2MgBu(thf) <sub>0.5</sub> ]	[L3*MgBu(thf)]	[L7MgBu] <sub>2</sub>
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>				
MgCH <sub>2</sub>	-0.02	-0.42	0.01	-0.34
CHMe <sub>2</sub>	0.87	/	/	/
PMe <sub>2</sub>	/	1.50	/	1.43
thf	1.26/3.48	1.47/3.54	1.24/3.50	/
Me <sub>Cp</sub>	/	2.16/2.29	/	2.23/2.31
CH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> (CMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	/	/	2.27/2.36	
H <sub>Cp</sub>	6.70/7.10	/	5.87	
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>				
MgCH <sub>2</sub>	6.8	7.6	9.4	7.5
PMe <sub>2</sub>	/	21.9		21.1
thf	25.4/68.6	25.9/67.8	25.3/69.0	
C <sub>Cp(ipso)</sub> ( <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> /Hz)	95.8 (136.7)	90.0(127.5)	101.4(132.6)	89.5(127.9)
C <sub>Cp</sub>	112.3/119.9	112.3/121.0	98.6/146.9	112.4/121.1
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	16.0	9.2	12.1	12.3

Die Verschiebungswerte für die C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatome liegen in etwa im gleichen Bereich wie diejenigen, die für CpPN-Zirkonium-Alkyl-Komplexe mit den betreffenden Liganden gefunden wurden.<sup>[46]</sup> Für den Komplex [L1MgBu(thf)] werden sowohl im <sup>1</sup>H-NMR- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum je nur eine Resonanz für die Methyl-Protonen (Integral 12) bzw. Methyl-Kohlenstoffatome der *iso*-Propyl-Gruppen detektiert. Dies zeigt, dass eine freie Rotation um die N-C<sub>Ar</sub>-Bindung des Dip-Restes, analog zu dem Befund bei neutralen CpPN-Zirkonium-Komplexen, gewährleistet ist. Die H<sub>Cp</sub>-Protonen des Komplexes [L1MgBu(thf)]

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L3\* = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NrBu.

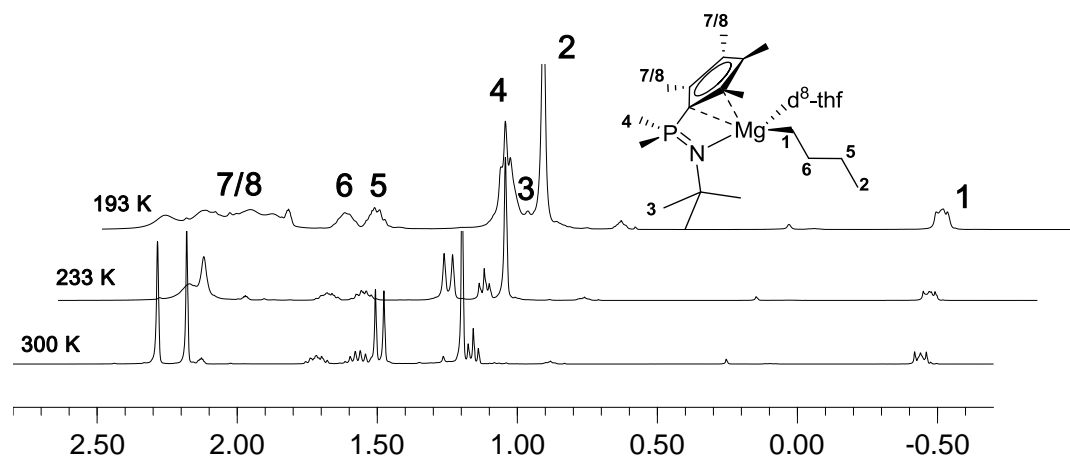
erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 6.70 und 7.10 ppm und liegen damit dichter zusammen als z. B. im analog aufgebauten Aluminium-Komplex (6.11 und 7.36 ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), in welchem die Cp-Einheit  $\eta^1$  an das Aluminiumatom koordiniert ist. Für die  $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}(\text{CMe}_2)_2$ -Protonen des Komplexes  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]^*$  werden, im Einklang mit einer Koordination der Cp-Einheit an das Magnesiumatom, zwei Signale bei 2.27 und 2.36 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{HH}} = 12.3$  Hz für die geminale Kopplung erhalten. Für die Komplexe  $[\text{L1MgBu}(\text{thf})]$  und  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]$ , deren Spektren jeweils in  $\text{d}^6$ -Benzol aufgenommen wurden, werden für die Resonanzen der THF-Protonen abweichende Werte von den in der Literatur für freies THF berichteten Verschiebungswerte gefunden (Resonanzen von THF in  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 1.40/3.57 ppm; vgl. 1.26/3.48 für  $[\text{L1MgBu}(\text{thf})]$  und 1.24/3.50 für  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]$ ).<sup>[47]</sup> Für  $[\text{L2MgBu}(\text{thf})_{0.5}]$  werden die Resonanzen bei 1.47/3.54 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : $\text{d}^8$ -THF (5:1)) gefunden.

In den kristallographisch charakterisierten CpPN-Halbsandwich-Magnesium-Komplexen, (siehe Kapitel 4.3) wurde eine asymmetrische  $\eta^2:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden an die Magnesiumatome gefunden. Eine rigide  $\eta^2:\eta^1$ -Koordination sollte zu planar chiralen Molekülspezies führen. Da alle Komplexe in Lösung sehr wahrscheinlich als THF-Addukte vorliegen, besitzen die Verbindungen mit einem asymmetrisch substituierten Magnesiumatom zusätzlich über ein zentrales Chiralitätselement. Bei Vernachlässigung von möglichen Molekülfuktuationen oder Austauschprozessen ständen demnach die phosphorgebundenen Methylgruppen sowie die Methylgruppen bzw. H-Atome, die an der Cp-Einheit auf gegenüberliegenden Seiten gebunden sind, in heterotoper Beziehung zueinander. Wird hingegen von Fluktuationen der Cp-Einheit ausgegangen, wie sie für Hauptgruppenelement-Cp-Verbindungen häufig gefunden werden,<sup>[48]</sup> sollte im zeitlichen Mittel die planare Chiralität auf der NMR-Zeitskala egalisiert werden. Dann sollten die soeben genannten Atome bzw. Atomgruppen jedoch immernoch in einem diastereotopen Verhältnis zueinander stehen. Demnach müssten auch in diesem Fall vier Signale für die  $H_{\text{Cp}}$ - und  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen detektiert werden. Die Beobachtung, dass nur je zwei Signale detektiert werden können, sollte demnach auf dynamische Prozesse zurückzuführen sein, die beide Chiralitätselemente auf der NMR-Zeitskala aufheben (bzw. die betreffenden Enantiomere schnell ineinander überführt). Um tieferegehende Informationen über die vorliegenden dynamischen Prozesse zu erhalten, wurden mit den zwei repräsentativen Vertretern  $[\text{L7MgBu}]_2$  und  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]$  VT- $^{31}\text{P}$ -NMR- und VT- $^1\text{H}$ -NMR-Studien zwischen 193 K bis 300 K durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde für den Komplex  $[\text{L7MgBu}]_2$  eine Mischung aus  $\text{d}^8$ -Toluol/ $\text{d}^8$ -THF = 5:1 und für  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]$   $\text{d}^8$ -Toluol verwendet.

In den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde in beiden Fällen keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ( $< 1$  ppm) und ebenso keine bandenverbreitenden Effekte detektiert. Demnach scheinen sich die strukturellen Unterschiede der an den dynamischen Prozessen beteiligten Spezies nicht signifikant auf das Phosphoratom auszuwirken. Gleiches war auch bei der Untersuchung von Umlagerungsprozessen in CpPN-Aluminium-Komplexen beobachtet worden. Die bei drei verschiedenen Temperaturen (193, 233 und 300 K) aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $[\text{L7MgBu}]_2$  sind in Abbildung 3 dargestellt.

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L3}^* = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

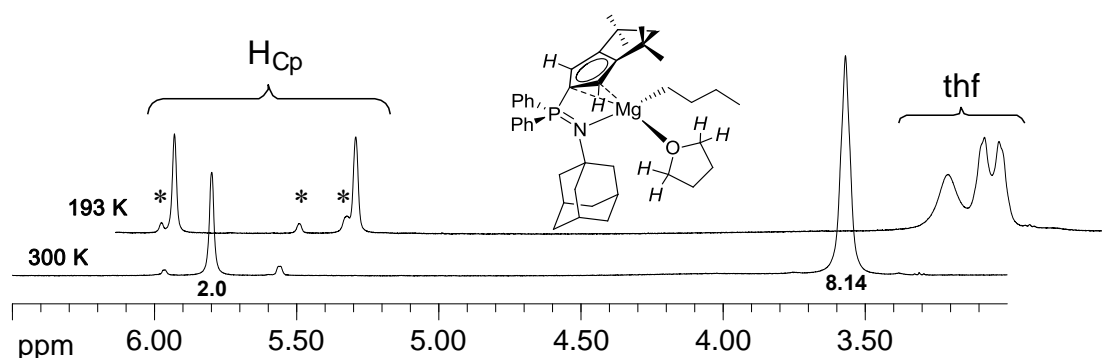




**Abbildung 3:** Teilbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (500.1 MHz,  $d^8$ -Toluol: $d^8$ -THF = 5:1) des Komplexes  $[\text{L7MgBu}]_2$  bei verschiedenen Temperaturen.

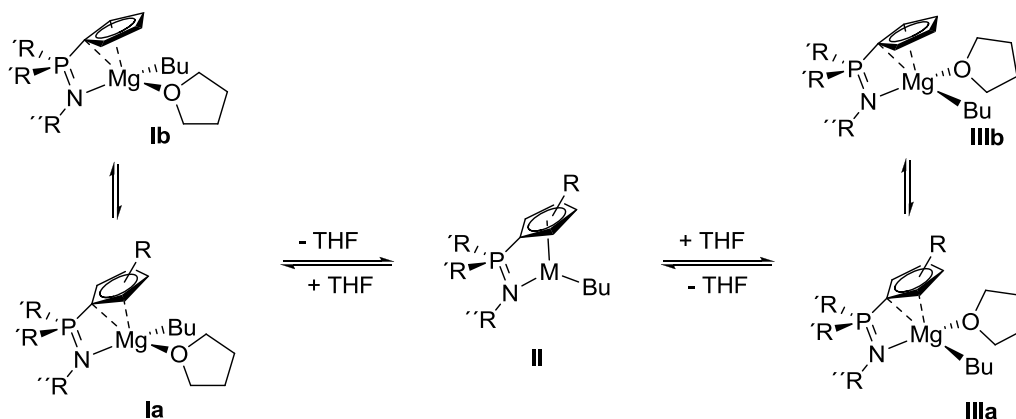
Während bei 300 K zwei scharfe Signale für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen (7/8) beobachtet werden, sind die betreffenden Signale bei 233 K bereits deutlich verbreitert und dekoaleszieren bei 193 K schließlich in vier Signale, die allerdings bei dieser Temperatur noch nicht vollständig aufgelöst werden konnten. Die Aufspaltung der Signale für die  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ -Protonen bei niedrigen Temperaturen kann als Indiz dafür gewertet werden, dass Fluktuationen an der Cp-Einheit oder Austauschprozesse am Magnesiumzentrum "eingefroren" wurden. Detailliertere Informationen über den dynamischen Prozess werden bei der Auswertung der VT- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Komplexes  $[\text{L3}'\text{MgBu}(\text{thf})]^*$  erhalten. Für die Untersuchungen wurde die Substanz nach dem Trocknen im Feinvakuum verwendet. Das bedeutet, dass insgesamt 2 eq THF (entsprechend  $[\text{L3}'\text{MgBu}(\text{thf})] \times \text{THF}$ ) in der Lösung zugegen waren. Da davon ausgegangen werden kann, dass in dem entsprechenden CpPN-Komplex nur 1 eq THF kovalent an das Magnesiumatom gebunden ist, sollte zusätzlich 1 eq freies THF in der Lösung vorhanden sein. Dadurch ist es möglich NMR-spektroskopisch Austauschprozesse zwischen koordiniertem und freiem THF zu untersuchen. Der Teilbereich der bei 193 K und 300 K aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, in welchem die Resonanzen für die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen des THFs und die  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ -Protonen beobachtet wurden, ist in Abbildung 4 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Dekoaleszenz beider Signale, wobei in dem Tieftemperaturspektrum bei 193 K zwei Signale für die  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ -Protonen und sogar drei Signale für die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen des THFs beobachtet werden (keine Basislinientrennung). Die bei 193 K beobachtete Aufspaltung der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Resonanzen in drei Signale gibt deutliche Hinweise auf das Vorliegen eines langsamen THF-Dissoziations-Assoziations-Gleichgewichtes auf der NMR-Zeitskala. Dass nicht zwei, sondern sogar drei Resonanzen für die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen gefunden werden, lässt sich durch zwei alternative Erklärungsmöglichkeiten interpretieren: 1) zusätzliche eingeschränkte Rotation um die Mg-O-Bindung des koordinierten THF-Moleküls oder 2) asymmetrische und rigide Koordination der Cp-Einheit an das Magnesiumatom (z. B. fixierte  $\eta^2$ -Koordination).

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L3}' = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .



**Abbildung 4:** Teilbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (500.1 MHz,  $d^8$ -Toluol) des Komplexes  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})] \times \text{THF}$  bei verschiedenen Temperaturen (\* = Zersetzungsprodukt; siehe „SCHLENK-artiges“-Gleichgewicht in Kapitel 4.4).

Die zuletzt genannte Möglichkeit kann für den vorliegenden Fall jedoch ausgeschlossen werden, da im Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]$  zwei Signale für die  $H_{\text{Cp}}$ -Protonen detektiert werden. Bei starrer, asymmetrischer Cp-Koordination und „eingefrorenem“ THF-Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht müssten jedoch je zwei Enantiomerenpaare zueinander diastereomerer Verbindungen vorliegen, wodurch vier Signale für die  $H_{\text{Cp}}$ -Protonen zu erwarten wären. Es ist also davon auszugehen, dass auch bei niedrigen Temperaturen dynamische Prozesse an der Cp-Einheit vorliegen ( $\text{Ia} \leftrightarrow \text{Ib}$ ,  $\text{IIIa} \leftrightarrow \text{IIIb}$ , Schema 3). Mögliche Mechanismen wären z. B. haptotrope  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^2$ -,  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^5 \leftrightarrow \eta^2$ - oder  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerungen.<sup>[49]</sup> Ein auf der NMR-Zeitskala schneller  $\eta^1 \leftrightarrow \eta^5$  Umlagerungsmechanismus wurde z. B. für die entsprechenden *ansa*-(dimethylsilyl-verbrückten)-Magnesocen-Derivate postuliert.<sup>[50]</sup>



**Schema 3:** Postulierter THF-Dissoziations-Assoziations-Mechanismus.

Bei RT auf der NMR-Zeitskala schnelle und reversible THF-Dissoziations-Assoziations-Gleichgewichte, die bei niedrigen Temperaturen aufgelöst werden konnten, sind für einige Magnesium-Komplexe mit pseudotetraedrischer Geometrie beschrieben worden.<sup>[50,51]</sup> Neben einem THF-Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht wurde beispielsweise für den Komplex  $[\text{Mg}\{\text{CH}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr})_2(\text{OtBu})(\text{thf})\}]$  bei niedrigen Temperaturen auch eine gehinderte Rotation um die Mg-O-Einfachbindung nachgewiesen.<sup>[51]</sup> Da eine „eingefrorene“ Dynamik an der Cp-Einheit ausgeschlossen wurde, ist für den Komplex  $[\text{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]$  mit dem sterisch

sehr anspruchsvollen Cp<sup>TM</sup>-basierten Liganden auch von einer gehinderten THF-Rotation bei niedrigen Temperaturen auszugehen. Für den Prozess des THF-Austauschs wird für die CpPN-Komplexe generell ein dissoziativer Mechanismus angenommen, der das variable Elektronendonorumvermögen der Cp-Einheit nutzt (Schema 3). Dabei wird die THF-Dissoziation aus **Ia/b** durch die Erhöhung der Haptizität der Cp-Einheit ( $\eta^2 \rightarrow \eta^5$ ; auch  $\eta^2 \rightarrow \eta^3$  wäre im Sinne einer Minimierung der Chelatspannung eine Option) in **II** begünstigt. Die anschließende THF-Assoziation führt entweder zu **IIIa/b** oder zurück zu **Ia/b** und somit zu einer Racemisierung des CpPN-Komplexes.

### 4.3 Kristallographische Charakterisierung der Halbsandwich-Komplexe

Mit den Verbindungen [L2MgBu(thf)]<sup>\*</sup> und [L7MgBu]<sub>2</sub> gelang es je ein Solvens-Addukt und einen solvensfreien CpPN-Magnesium-Komplex über Kristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Geeignete Einkristalle für die Verbindung [L2MgBu(thf)] wurden aus einer Pentan-Lösung bei -23°C und für [L7MgBu]<sub>2</sub> aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei -30°C erhalten. Die Verbindungen kristallisieren beide in einem monoklinen Gittersystem mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle; [L2MgBu(thf)] in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/n und [L7MgBu]<sub>2</sub> in der Raumgruppe I 2/a als inversionssymmetrisches Dimer. Relevante Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind in der Tabelle 2 aufgeführt, die Darstellung der Molekülstrukturen findet sich in Abbildung 5.

Im Komplex [L7MgBu]<sub>2</sub> liegt eine dinukleare Verbindung vor, bei der die beiden Magnesiumatome verzerrt tetraedrisch von den beiden Donorfunktionen des CpPN-Liganden und zwei  $\mu$ -verbrückenden Butylgruppen umgeben sind. Die Funktion einer  $\mu$ -verbrückenden Butylgruppe wird in [L2MgBu(thf)] von einem koordinierten THF-Molekül eingenommen, wobei in dieser mononuklearen Struktur ebenfalls ein verzerrt tetraedrisches Koordinationspolyeder um das Magnesiumatom mit einer terminal gebundenen Butylgruppe gefunden wird.

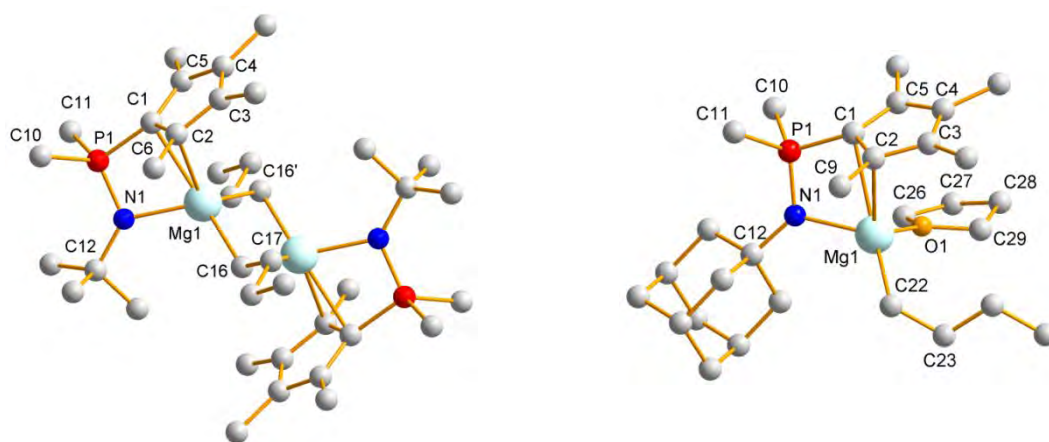


Abbildung 5: Molekülstrukturen von [L7MgBu]<sub>2</sub> (links) und [L2MgBu(thf)] (rechts).

\* L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NrBu.

Der CpPN-Ligand ist in beiden Verbindungen  $\eta^2:\eta^1$  an die betreffenden Magnesiumatome koordiniert. Dabei wird die  $\eta^2$ -Koordination über die Cp-Einheit durch Bindungen zu dem Brückenkopf-Kohlenstoffatom C1 und dem dazu benachbarten Kohlenstoffatom C2 realisiert. Während die Bindungsabstände zu den Atomen C1 und C2 mit 2.400(3) bzw. 2.448(3) Å ([L7MgBu]<sub>2</sub>)<sup>\*</sup> und 2.442(3) bzw. 2.553(3) Å ([L2MgBu(thf)]) eindeutig bindende Wechselwirkungen anzeigen (vgl. Bindungsabstände von 2.307 bis 2.340 Å in [ $\eta^5$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg]<sup>[23c]</sup> oder 2.363(5) bis 2.484(6) Å in [ $\eta^5$ -(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)MgBr(thf)]<sup>[52]</sup> sind die Abstände zu den restlichen Atomen der Cp-Einheit oberhalb von 3 Å und somit klar als nichtbindend zu bezeichnen (> 2.80 Å).<sup>[50]</sup> Eine  $\eta^2$ -Koordination der Cp-Einheit analog zu dem für die Komplexe [L7MgBu]<sub>2</sub> und [L2MgBu(thf)] gefundenen Koordinationsmodus wird z. B. auch in der Verbindung [ $\eta^5$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>): $\eta^2$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mg(diglyme)] beobachtet, wobei die Magnesium-Kohlenstoffabstände zu der  $\eta^2$ -koordinierten Cp-Einheit bei 2.317(1) und 2.509(1) Å liegen, während für die restlichen Abstände Werte im Bereich zwischen 2.942(1)-3.392(1) Å gefunden werden.<sup>[23c]</sup> Die  $\eta^2$ -Koordination wird auch durch die C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungslängenalternanz in den jeweiligen Cp-Ringen belegt. So werden vier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Abstände gefunden, die mit 1.392(4)-1.435(3) Å in einem vergleichbaren Bereich liegen wie sie in den aromatischen Cp-Einheiten von Magnesocen gefunden werden.<sup>[23c]</sup> Die C1-C2-Bindungslängen sind hingegen mit 1.459(4) und 1.450(3) Å deutlich elongiert.

**Tabelle 2:** Relevante Bindungslängen der Verbindungen [L7MgBu]<sub>2</sub> und [L2MgBu(thf)] in Å sowie Bindungs- und Torsionswinkel in °.

	[L7MgBu] <sub>2</sub>	[L2MgBu(thf)]		[L7MgBu] <sub>2</sub>	[L2MgBu(thf)]
Mg1-C1	2.400(3)	2.553(3)	N1-P1-C1	102.5(1)	104.0(1)
Mg1-C2	2.448(3)	2.442(3)	C1-Mg1-N1	71.5(1)	68.8(7)
Mg1-C3	3.157(3)	3.097(3)	C2-Mg1-N1	91.1(1)	90.7(8)
Mg1-C4	3.493(3)	3.528(3)	C16-Mg1-C16,,	102.5(1)	/
Mg1-C5	3.109(3)	3.273(2)	C22-Mg1-O1	/	115.4(1)
C1-C2	1.459(4)	1.450(3)	C16/C22-Mg1-C2	105.4(1)	104.8(1)
C2-C3	1.398(5)	1.397(4)	C16,,/O1-Mg1-C2	124.8(1)	117.6(8)
C3-C4	1.418(4)	1.414(4)	N1-Mg1-C16/C22	113.0(1)	121.1(1)
C4-C5	1.400(4)	1.392(4)	N1-Mg1-C16,,/O1	119.6(1)	105.4(8)
C1-C5	1.427(5)	1.435(3)	Mg1-C16-Mg1'	77.5(1)	/
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>1</sup>	1.42(1)	1.42(1)	C12-N1-P1-C1	169.0(3)	171.1(2)
$\Delta_{\max}(\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}})^2$	0.06(1)	0.06(1)	N1-P1-C1-C2	62.8(3)	59.1(2)
Mg1-N1	2.061(3)	2.084(2)	Mg1-N1-P1-C1	6.0(2)	1.1(1)
Mg1-C16/C22	2.231(3)	2.152(5)	$\Sigma \text{N}^3$	360(1)	360(1)
Mg1-C16,,/O1	2.192(4)	2.039(2)			
P1-N1	1.603(2)	1.601(2)			
P1-C1	1.754(3)	1.756(2)			
P1-C10	1.815(4)	1.807(3)			
P1-C11	1.800(3)	1.811(3)			
Mg1-Mg1,,	2.768(1)	/			
C6/C9...Cp(Ebene)	0.234(3)	0.231(3)			

<sup>1</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>2</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände;

<sup>3</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom.

\* L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NrBu.

Der  $\eta^2$ -Koordinationsmodus führt zu einer partiellen Pyramidalisierung (anteilige  $sp^3$ -Hybridisierung) der Kohlenstoffatome C2, was sich darin manifestiert, dass die Kohlenstoffatome C6 bzw. C9 jeweils aus den betreffenden Cp-Ebenen herausragen ( $d(C6 \cdots Cp(\text{Ebene})) = 0.234(3) \text{ \AA}$  in  $[L7MgBu]_2^*$  bzw.  $d(C6 \cdots Cp(\text{Ebene})) = 0.231(3) \text{ \AA}$  in  $[L2MgBu(thf)]$ ). Die Pyramidalisierung ist jedoch deutlich geringer als z. B. in den entsprechenden CpPN-Aluminium-Komplexen, in denen eine  $\eta^1$ -Koordination der Cp-Einheiten über das betreffende Atom stattfindet ( $d(C6 \cdots Cp(\text{Ebene})) = 0.472(4) \text{ \AA}$   $[L7AlMe_2]$  und  $0.494(2) \text{ \AA}$   $[L2AlMe_2]$ ).<sup>[53]</sup> Durch die  $\eta^2$ -Koordination wird eine seitliche Verkippung der Cp-Einheit bewirkt, womit die durch die kurze  $PMe_2$ -Brückenfunktion erzeugte Chelatspannung minimiert wird. Eine ähnliche Bindungssituation wurde beispielsweise in dem *ansa*-Metallocen  $[(\eta^5-Cp^{tBu})(\eta^1-Cp^{tBu})SiMe_2]Mg(thf)_2$  gefunden, wobei in diesem Fall sogar über die eine Cp-Einheit nur eine  $\eta^1$ -Wechselwirkung zum Magnesiumatom ausgebildet wird.<sup>[50]</sup> Bei einer Verlängerung der *ansa*-Brücke z. B. durch Verwendung einer ethandiyl-Brücke ( $-CMe_2CMe_2-$ ),<sup>[50]</sup> wird hingegen die für Magnesium in spannungsfreien und sterisch nicht überladenen Komplexen übliche  $\eta^5$ -Koordination über beide Cp-Einheiten erhalten.

Durch die in  $[L7MgBu]_2$  vorliegende  $\mu$ -Verbrückung ist die Koordinationssphäre um das Magnesiumatom (im Vergleich zum THF-Addukt) stärker überfüllt und zu beiden Seiten der Cp-Einheit gleichmäßiger verteilt. Dies zeigt sich anhand größerer Verdrillungswinkel ( $\angle(Mg1-N1-P1-C1) = 6.0(2)^\circ$  in  $[L7MgBu]_2$  gegenüber  $1.1(1)^\circ$  in  $[L2MgBu(thf)]$ ) und größerer und gleichmäßiger verteilter Winkel am Magnesiumzentrum zwischen dem Phosphazenen-Donor und den Butyl- bzw. THF-Substituenten ( $\angle(N1-Mg1-C16) = 113.0(1)^\circ$  bzw.  $\angle(N1-Mg1-C16_{,,}) = 119.6(1)^\circ$  in  $[L7MgBu]_2$  gegenüber  $\angle(N1-Mg1-C22) = 121.1(1)^\circ$  bzw.  $\angle(N1-Mg1-O1) = 105.4^\circ$  in  $[L2MgBu(thf)]$ ). Die im Vergleich zum koordinierten THF stärkere sterische Repulsion der  $\mu$ -verbrückenden Butylgruppe um C16,, mit der Cp-Einheit, führt zu einem größeren  $\angle(C16_{,,}-Mg1-C2)$ -Winkel von  $124.8(1)^\circ$  (gegenüber  $\angle(O1-Mg1-C2)$ -Winkel von  $117.6(8)^\circ$ ) und zu einer stärkeren seitlichen Verkippung der Cp-Einheit, was sich an dem größeren Torsionswinkel  $\angle(N1-P1-C1-C2)$ -Winkel bemessen lässt:  $62.8(3)^\circ$  in  $[L7MgBu]_2$  gegenüber  $59.1^\circ(2)$  in  $[L2MgBu(thf)]$ . Auf der anderen Seite ist das Magnesiumzentrum im verbrückten Komplex etwas LEWIS-acider, wodurch die deutlich kürzere Bindung zum Kohlenstoffatom C1 verursacht wird.<sup>[54]</sup>  $d(Mg1-C1) = 2.400(3) \text{ \AA}$  in  $[L7MgBu]_2$  gegenüber  $2.553(3) \text{ \AA}$  in  $[L2MgBu(thf)]$ . Infolge der Verbrückung werden in  $[L7MgBu]_2$  Mg-Mg-Abstände gefunden, die mit  $2.768(1) \text{ \AA}$  deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen ( $3.46$ ).<sup>[55]</sup> Die Winkel  $\angle(Mg-C-Mg)$  und  $\angle(C16-Mg-C16_{,,})$  sind mit  $77.5(1)^\circ$  und  $102.5(1)^\circ$  vergleichbar mit denjenigen, welche auch in anderen  $\mu$ -Butyl-verbrückten Magnesium-Komplexen gefunden werden (z. B. in  $[CH(CMeNDip)_2Mg(\mu-Bu)_2]$ ).<sup>[43]</sup> Im Komplex  $[L2MgBu(thf)]$  wird ein Sauerstoff-Magnesium-Abstand zum THF-Donor gefunden, der mit  $2.039 \text{ \AA}$  ebenfalls in dem Bereich liegt wie er üblicherweise in anderen tetraedrisch koordinierten Magnesium-Komplexen beobachtet wird (z. B.  $d(Mg-O) = 2.030(4) \text{ \AA}$  in  $[MgPh_2(thf)_2]$ <sup>[56]</sup> oder  $2.045(1) \text{ \AA}$  in  $[MgMe_2(thf)_2]$ ).<sup>[57]</sup>

\*  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L7 = C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

Für die Abstände von den Magnesiumatomen zu den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Butylsubstituenten werden im verbrückenden Komplex  $[\mathbf{L7MgBu}]_2$  Werte von 2.231(3) Å und 2.192(4) Å gefunden. Im mononuklearen Komplex  $[\mathbf{L2MgBu}(\text{thf})]$  ist der betreffende Abstand zum terminalen  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Butylsubstituenten mit 2.152(5) Å signifikant kürzer (0.04–0.08 Å). In der Literatur wird eine Aufweitung des Mg-C<sub>Alkyl</sub>-Bindungsabstandes einer verbrückenden Alkyl-Ligandfunktion gegenüber einer terminal gebundenen von etwa 0.1 Å angegeben.<sup>[58]</sup> Die Bindungslängen liegen im üblichen Bereich für  $\sigma(\text{Mg-C})$ -Bindungen in tetraedrisch koordinierten Magnesium-Komplexen mit verbrückender Alkylfunktion (z. B.  $d(\text{Mg-C}) = 2.251(3)$  und  $2.253(3)$  Å in  $[\{\text{HC}(\text{CMeNDip})_2\}\text{MgBu}]_2$ <sup>[43]</sup> oder 2.24 Å in  $[\text{MgMe}_2]_x$ <sup>[59]</sup> bzw. terminal gebundenem Alkylrest (z. B.  $d(\text{Mg-C}) = 2.155$  Å in  $[\eta^3\text{-HB}(3\text{-Ph}(\text{pz})_3)\text{MgEt}(\text{thf})]$  (pz = pyrazolyl-)).<sup>[60]</sup>

Die Abstände der Phosphazenen-Stickstoffatome zu den Magnesiumatomen sind mit 2.061(3) Å in  $[\mathbf{L7MgBu}]_2^*$  und 2.084(2) Å in  $[\mathbf{L2MgBu}(\text{thf})]$  deutlich kürzer als sie in Verbindungen mit rein dativen N-Mg-Bindungen gefunden werden (z. B.  $d(\text{Mg-N}) = 2.24$  Å in  $[\text{MgMe}_2(\text{tmeda})]$ <sup>[61]</sup> oder 2.166(2) Å und 2.181(2) Å in  $[\text{Mg}(\text{Mes})_2(\text{bpy})]$ ).<sup>[62]</sup> Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie sie in unverbrückten Iminophosphoran-Addukten des Magnesiums beobachtet werden (2.06–2.11 Å),<sup>[63]</sup> sind jedoch etwas länger als diejenigen Werte, die charakteristisch für amidische Bindungswechselwirkungen sind (z. B.  $d(\text{Mg-N}) = 1.970(3)$  Å in  $[\text{MgCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ <sup>[64]</sup> oder 1.962(4) Å in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMg}(\mu\text{-Br})(\text{OEt}_2)_2]$ ).<sup>[65]</sup> Die P-N-Bindungsabstände indizieren mit 1.603(2) Å ( $[\mathbf{L7MgBu}]_2$ ) und 1.601(2) Å ( $[\mathbf{L2MgBu}(\text{thf})]$ ) einen hohen Doppelbindungscharakter,<sup>[66]</sup> während für die P-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände mit 1.754(3) Å in  $[\mathbf{L7MgBu}]_2$  und 1.756(2) Å in  $[\mathbf{L2MgBu}(\text{thf})]$  Werte gefunden werden, die zwischen denen von P-C-Einfach- und Doppelbindungen liegen.<sup>[67]</sup> Die Bisswinkel unter Einbeziehung von C2 betragen  $\angle(\text{C2-Mg1-N1})$ -Winkel = 91.1(1)° ( $[\mathbf{L7MgBu}]_2$ ) bzw. 90.7(8)° ( $[\mathbf{L2MgBu}(\text{thf})]$ ) und sind somit vergleichbar mit denjenigen, die in CpPN-Zirkonium-Komplexen (unter Einbeziehung des Cp<sub>(zentroids)</sub>) gefunden werden.

Als offensichtlicher Grund für die Bildung einer dinuklearen Spezies in  $[\mathbf{L7MgBu}]_2$  kann die Abwesenheit an Donor-Solvensmolekülen in der Lösung aufgeführt werden, aus der die entsprechenden Kristalle erhalten wurden. THF unterbindet als starke LEWIS-Base sehr effektiv eine verbrückende Dimerisierung.<sup>[11,68]</sup> Es stellt sich jedoch die Frage, warum im Falle der Verbindung  $[\mathbf{L7MgBu}]_2$  das koordinierte THF-Molekül im Feinvakuum entfernt werden konnte, dies jedoch für den Komplex  $[\mathbf{L2MgBu}(\text{thf})]$  selbst im Hochvakuum (bei der angewandten Trocknungszeit von 10 h) nicht vollständig gelang. Neben Solvenseffekten spielen vor allem sterische Faktoren eine bedeutende Rolle in der Inhibierung einer Dimerisierung.<sup>[69]</sup> Bereits für die zwei CpPN-Zirkonium-Komplexe  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wurden relativ große Unterschiede in den Molekülstrukturen der beiden Verbindungen gefunden (z. B. eine Bindungslängendifferenz für die Zr-N-Bindung von  $\Delta_{\text{Zr-N}} = 0.16$  Å). Die großen Unterschiede wurden dort darauf zurückgeführt, dass in dem Komplex mit adamantylsubstituiertem Stickstoffatom, der sterische Anspruch in größerer Entfernung vom Metallzentrum deutlich höher ist und sich dieser Effekt besonders dann

\*  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

bemerkbar macht, wenn sterisch anspruchsvolle metallgebundene Substituenten vorliegen. Auf der gleichen Basis lässt sich möglicherweise auch die schwächer ausgeprägte Neigung des CpPN-Magnesium-Komplexes mit dem Liganden **L2**\* zur Dimerisierung erklären, da in einem hypothetischen verbrückenden Komplex mit dem Liganden **L2** der Adamantylsubstituent mit zwei sterisch anspruchsvollen Butyl-Gruppen repulsiv interagieren würde. Im Einklang mit diesem Erklärungsansatz war die THF-Verdrängung aus dem Komplex mit dem Liganden **L3'** noch deutlich schwieriger zu bewerkstelligen. Für den Komplex mit dem Liganden **L1** wiederum können sterische Faktoren nicht als Ursache für das schwierig zu entfernende THF-Molekül gemacht werden. Hier müssen zusätzlich elektronische Ursachen diskutiert werden. Die Dissoziation des THF-Moleküls wird hier vermutlich durch das geringere Elektronendonorumvermögen des Liganden **L1** und dem daraus resultierenden deutlich LEWIS-acideren Magnesiumzentrum erschwert.

#### 4.4 Thermische Stabilität der Halbsandwich-Komplexe

Um die thermische Stabilität der dargestellten CpPN-Magnesium-Halbsandwich-Komplexe zu überprüfen wurden Lösungen der entsprechenden Komplexe in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ([**L1**MgBu(thf)] und [**L3'**MgBu(thf)]) bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:d<sup>8</sup>-THF = 5:1 ([**L2**MgBu(thf)<sub>0.5</sub>] und [**L7**MgBu]<sub>2</sub>) bei 80°C für 2.5 h erhitzt. Die Reaktionsmischungen wurden anschließend <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden für alle vier Verbindungen selektive Zerfallsreaktionen beobachtet, die zu jeweils einer neuen Resonanz im Bereich zwischen 14.7 bis 18.6 ppm führten (Tabelle 3). Aufgrund des hochselektiven Zerfalls wurde ein „SCHLENK-artiges Gleichgewicht“ ([CpPN)MgBu] → MgBu<sub>2</sub> + [(CpPN)<sub>2</sub>Mg]) unter Bildung von Metallocen-Derivaten postuliert.

**Tabelle 3:** Thermisch induziertes „SCHLENK-artiges“-Gleichgewicht unter Bildung von Metallocen-Derivaten.

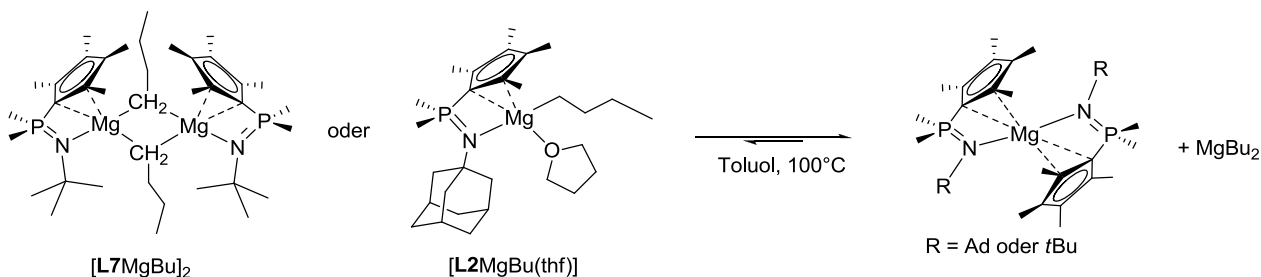
	Zerfall	δ <sub>p</sub> / ppm (Metallocen-Derivat)
[ <b>L1</b> MgBu(thf)]	74%	18.6
[ <b>L2</b> MgBu(thf) <sub>0.5</sub> ]	21%	13.2
[ <b>L3'</b> MgBu(thf)]	61%	14.7
[ <b>L7</b> MgBu] <sub>2</sub>	15%	13.4

Reaktionsbedingungen: 2.5 h, 80°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:d<sup>8</sup>-THF = 5:1 für die Komplexe mit den Liganden **L2** und **L7**.

Um diesen Zerfallsprozess nachzuweisen, wurde die Reaktion mit den Komplexen [**L2**MgBu(thf)<sub>0.5</sub>] und [**L7**MgBu]<sub>2</sub> wiederholt, wobei die Reaktionsbedingungen (16 h, d<sup>8</sup>-Toluol, 100°C) so gewählt wurden, dass ein vollständiger und selektiver Umsatz zum entsprechenden Reaktionsprodukt beobachtet wurde (Schema 4). Die postulierten metallocenartigen Verbindungen [(**L2**)<sub>2</sub>Mg] und [(**L7**)<sub>2</sub>Mg] wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert (NMR-Daten siehe Experimenteller Teil). Des Weiteren wurden von einigen Vertretern Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. So konnten Einkristalle der Verbindung [(**L2**)<sub>2</sub>Mg] aus einer benzolischen Lösung bei +4°C erhalten werden. Einkristalle des Komplexes [(**L3'**)<sub>2</sub>Mg] wurden bei Kristallisationsversuchen des Halbsandwich-Komplexes

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>Ndip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, **L3'** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NrBu.

$[\mathbf{L3'}\text{MgBu}(\text{thf})]^*$  aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten (Diskussion der Kristallstrukturen siehe Kapitel 4.6).

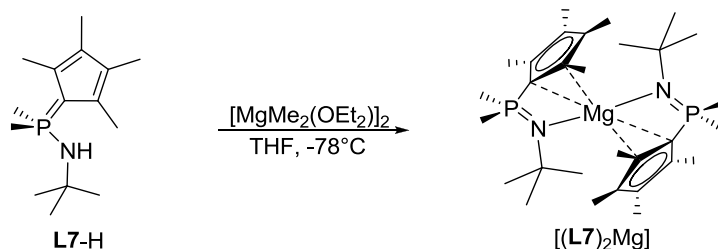


**Schema 4:** Darstellung der Komplexe  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  und  $[(\mathbf{L7})_2\text{Mg}]$  aus den entsprechenden Halbsandwich-Komplexen.

Üblicherweise wäre für das beschriebene Gleichgewicht eine zunehmende kinetische Stabilisierung der Halbsandwich-Komplexe mit steigendem sterischen Anspruch des CpPN-Liganden zu erwarten gewesen.<sup>[70]</sup> In Hinblick auf den thermischen Zerfall des Komplexes mit dem Liganden **L1** trifft dies auch zu. Ebenso zeigen die Komplexe mit den Liganden **L2** und **L7** ähnliche Zerfallsraten. Nicht in diese Reihe lässt sich der schnelle Zerfall des Komplexes mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Liganden **L3'** einordnen, der wesentlich schneller vollzogen wird als für die Komplexe mit den Liganden **L2** und **L7**. Es wird vermutet, dass für den Komplex  $[\mathbf{L3'}\text{MgBu}(\text{thf})]$  aufgrund der extremen Überfüllung der Koordinationssphäre der CpPN-Ligand labiler an das Magnesiumatom gebunden ist und deswegen die Aktivierungsbarriere für ein „SCHLENK-artiges“-Gleichgewicht unter Übertragung des CpPN-Liganden geringer ist.

## 4.5 Andere Alkaneliminierungsreaktionen

Im Hinblick auf die hohen Aktivitäten, die mit dem Komplex  $[\mathbf{L7MgBu}]_2$  in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen erzielt wurden (siehe Abschnitt Hydroaminierung), sollte die Synthese eines entsprechenden methylverbrückten Komplexes in Angriff genommen werden. Dazu wurde der Ligand **L7-H** bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung von  $[\text{MgMe}_2(\text{OEt}_2)]_2$  in THF gegeben. Nach 16-stündigem Rühren bei RT wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ein vollständiger Reaktionsumsatz indiziert ( $\delta_{\text{P}} = 13.3 \text{ ppm}$ ;  $\text{C}_6\text{D}_6\text{:d}^8\text{-THF} = 5:1$ ). Nach anschließender Aufreinigung wurde als Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ebenfalls das metallocenartige Produkt  $[(\mathbf{L7})_2\text{Mg}]$  isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert (NMR-Daten siehe Experimenteller Teil).

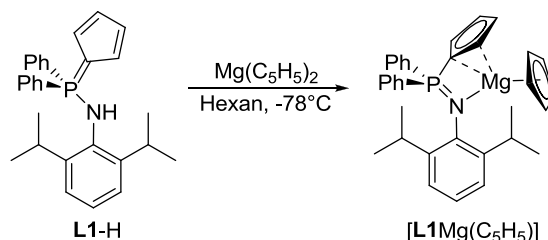


**Schema 5:** Unbeabsichtigte Darstellung von  $[(\mathbf{L7})_2\text{Mg}]$ .

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .



Bereits in der eigenen Diplomarbeit war die Darstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]^*$  durch Umsetzung des Liganden  $\mathbf{L1-H}$  (2 eq) mit Magnesocen gelungen. Die zugehörige Verbindung konnte im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch charakterisiert werden (Einkristalle wurden aus benzolischer Lösung bei  $+4^\circ\text{C}$  erhalten; Diskussion siehe Kapitel 4.3). Durch Umsetzung von 1 eq  $\mathbf{L1-H}$  mit 1 eq Magnesocen sollte herausgefunden werden, ob sich diese Methode auch zur Darstellung von Komplexen mit nur einem koordinierten CpPN-Liganden eignet (Schema 6).



**Schema 6:** Darstellung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\mathbf{L1})\text{Mg}]$ .

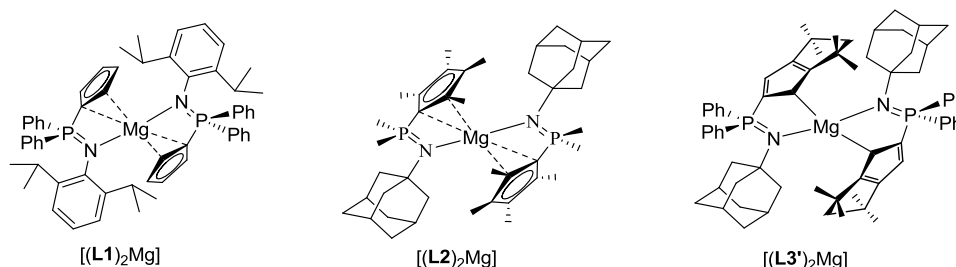
Die Reaktion wurde in Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei das Magnesocen vorgelegt und der Ligand  $\mathbf{L1-H}$  langsam zugegeben wurde, um die Bildung von Verbindungen des Typs  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  zu vermeiden. Beim Aufwärmen der Reaktionsmischung auf RT fiel ein weißer Feststoff aus, welcher nach Filtration NMR-spektroskopisch als die Verbindung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\mathbf{L1})\text{Mg}]$  charakterisiert wurde. Die Verbindung zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 17.9 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und kann formal als Metallocen mit zusätzlichem neutralen Donor aufgefasst werden, wobei in diesem Fall der Donor mit einer Cp-Einheit verlinkt ist. Die in den  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gefundenen Resonanzen zeigen eine  $C_s$ -symmetrische Molekülstruktur auf der NMR-Zeitskala. Für die  $H_{\text{Cp}}$ -Protonen und  $C_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome werden Resonanzen bei  $\delta_{\text{H}} = 6.36$  und  $7.06$  ppm bzw.  $\delta_{\text{C}} = 94.3$  (*ipso*- $C_{\text{Cp}}$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 113.3$  Hz), 110.8 und 122.7 ppm gefunden. Für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Einheit werden im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum je ein Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 6.34$  ppm und  $\delta_{\text{C}} = 106.1$  ppm gefunden.

Interessanterweise werden im Gegensatz zu der Beobachtung für den analogen Halbsandwich-Magnesium-Komplex mit dem Liganden  $\mathbf{L1}$ , sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die  $\text{Me}_A\text{Me}_B\text{CH}$ -Gruppen gefunden ( $\delta_{\text{H}} = 0.46$  und  $1.22$  ppm bzw.  $\delta_{\text{C}} = 22.5$  und  $25.1$  ppm), was auf eine gehinderte Rotation und die  $\text{N-C}_{\text{Dip}}$ -Achse hindeutet. Dieser Unterschied im Vergleich zum entsprechenden Halbsandwich-Komplex wird darauf zurückgeführt, dass 1) die Koordinationssphäre möglicherweise etwas stärker belastet ist und/oder 2) für den Halbsandwich-Komplex ein dissoziativer THF-Austauschmechanismus angenommen wird, welcher über eine sterisch weniger belastete Zwischenstufe vollzogen wird, die mit schnellen Rotationen um die  $\text{N-C}_{\text{Dip}}$ -Achse gekoppelt sein könnten.

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L3}^* = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

## 4.6 Kristallographische Charakterisierung der Magnesocen-Derivate

Metalloccenartige Verbindungen mit chelatartig koordiniertem CpPN-Liganden wurden bereits für Zink  $[(\mathbf{L1})_2\text{Zn}]^{[71]}$  und Ytterbium  $[(\mathbf{L1})_2\text{Yb}]^{[44a]}$  als Zentralmetall kristallographisch beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die in Abbildung 6 abgebildeten CpPN-Magnesium-Komplexe  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$ ,  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  und  $[(\mathbf{L3}')_2\text{Mg}]$  kristallographisch charakterisiert werden. Die Verbindungen  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  und  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  kristallisieren isostrukturell zueinander und zu der bereits beschriebenen Zinkverbindung  $[(\mathbf{L1})_2\text{Zn}]^{[71]}$  in der monoklinen Raumgruppe  $C 2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In beiden Komplexen liegt das Magnesiumatom auf einem kristallographisch bedingten Inversionszentrum.  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  kristallisiert mit zwei Benzol-Molekülen,  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  mit einem fehlgeordneten Toluol-Molekül pro asymmetrischer Einheit.



**Abbildung 6:** Kristallographisch charakterisierte CpPN-Magnesocen-Derivate.

$[(\mathbf{L3}')_2\text{Mg}]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P \bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Das Magnesiumatom liegt in diesem Fall auf keiner kristallographisch ausgezeichneten Position. Dadurch sind an das betreffende Magnesiumatom zwei CpPN-Liganden koordiniert, die sich strukturell etwas voneinander unterscheiden. Die Unterschiede sind jedoch so gering, dass eine Diskussion anhand der Bindungsparameter von nur einer Komplexhälfte erfolgen soll. Die Kristallgüte der Verbindung  $[(\mathbf{L3}')_2\text{Mg}]$  war unzureichend für eine hochwertige Strukturlösung bzw. -verfeinerung, was sich in einem  $R_1$ -Wert von 8.1% widerspiegelt. Aufgrund der zum Teil großen anisotropen Auslenkungsfaktoren mussten die Kohlenstoffatome allesamt isotrop verfeinert werden. Die diskutierten Bindungslängen und Bindungs- bzw. Torsionswinkel sind demzufolge mit einer relativ großen Standardabweichung versehen. Relevante Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel für die drei Verbindungen finden sich in der Tabelle 4.

In allen drei Verbindungen werden um die Magnesiumatome verzerrt tetraedrische Koordinationspolyeder gefunden, wobei je zwei CpPN-Liganden chelatartig und helikal gegeneinander verdreht an die Magnesiumatome koordiniert sind. Die Abstände der Phosphazenen-Stickstoffatome zu den Magnesiumatomen liegen mit 2.067(2) Å ( $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$ ), 2.063(3) Å ( $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$ )\* und 2.058(1) Å ( $[(\mathbf{L3}')_2\text{Mg}]$ ) im zu erwartenden Bereich für Magnesium-Komplexe mit neutralen Phosphazenen-Donoren.<sup>[63]</sup> Für die P-N-Bindungsabstände werden mit 1.623(3) Å ( $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$ ), 1.612(3) Å ( $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$ ) und 1.623(3) Å ( $[(\mathbf{L3}')_2\text{Mg}]$ ) Werte gefunden, die im oberen Grenzbereich für P=N-Doppelbindungen liegen.<sup>[66]</sup> Die P-C<sub>Cp</sub>-

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L3}' = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Bindungsabstände in  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  und  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  liegen mit 1.750(3) und 1.758(3) Å zwischen P-C(sp<sup>2</sup>)-Einfach- und Doppelbindungen.<sup>[67]</sup> In  $[(\mathbf{L3'})_2\text{Mg}]$  ist der betreffende Abstand mit 1.802(1) Å als Einfachbindung zu deklarieren.

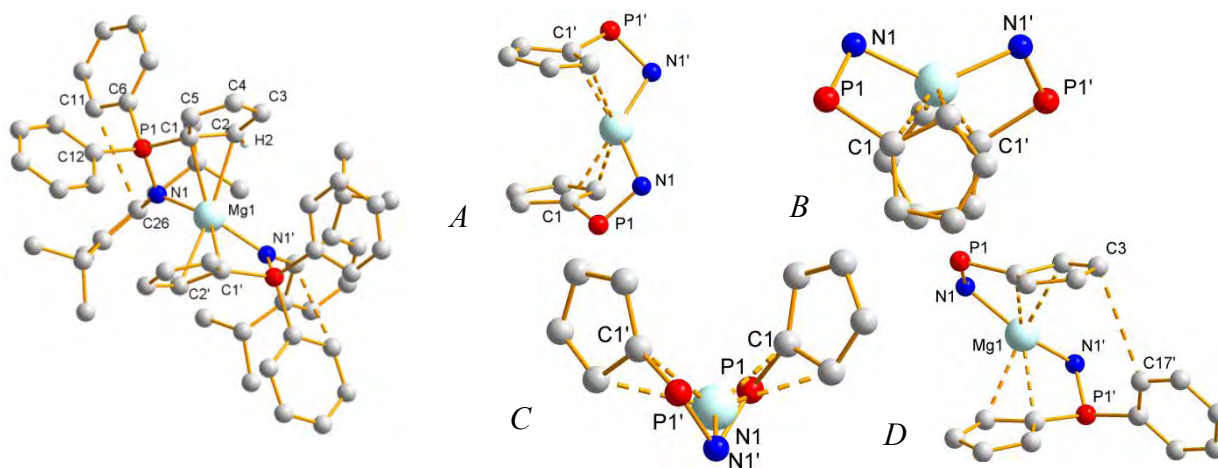
**Tabelle 4:** Relevante Bindungslängen der Verbindungen  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$ ,  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  und  $[(\mathbf{L3'})_2\text{Mg}]$  in Å sowie Bindungs-/Torsionswinkel in °.

	$[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$	$[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$	$[(\mathbf{L3'})_2\text{Mg}]$		$[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$	$[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$	$[(\mathbf{L3'})_2\text{Mg}]$
Mg1-C1	2.472(3)	2.436(3)	2.685(2)	N1-P1-C1	102.6(1)	103.1(1)	106.9(6)
Mg1-C2	2.551(3)	2.724(3)	2.399(2)	C1-Mg1-N1	70.3(1)	71.4(1)	69.1(4)
Mg1-C3	3.542(4)	3.641(3)	3.344(2)	C2-Mg1-N1	85.7(1)	86.2(1)	93.2(5)
Mg1-C4	4.001(4)	3.935(4)	4.036(2)	N1-Mg1-N1 <sub>2</sub>	132.0(1)	121.7(1)	125.6(4)
Mg1-C5	3.493(4)	3.364(4)	3.598(2)	N1-Mg1-C2 <sub>35</sub>	106.5(1)	141.9(1)	127.6(6)
C1-C2	1.451(4)	1.457(4)	1.445(3)	C2-Mg1-C2 <sub>3</sub>	150.2(1)	84.7(1)	94.0(6)
C2-C3	1.380(5)	1.392(4)	1.380(2)	C2/36-Mg1-C1 <sub>3</sub>	124.8(1)	114.2(1)	125.7(6)
C3-C4	1.394(6)	1.425(5)	1.447(2)	N1-Mg1-C1 <sub>3</sub>	138.9(1)	127.4(1)	123.1(5)
C4-C5	1.374(5)	1.394(4)	1.429(2)	C26/12/25-N1-P1-C1	159.3(2)	164.3(3)	168(1)
C1-C5	1.412(4)	1.446(5)	1.365(2)	Mg1-N1-P1-C1	18.4(2)	10.7(2)	3(1)
C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> <sup>4</sup>	1.40(1)	1.42(2)	1.41(1)	N1-P1-C1-C2	53.7(3)	71.3(3)	50(1)
$\Delta_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}}-\text{C}_{\text{Cp}})^5$	0.07(1)	0.07(1)	0.08(1)	$\Sigma\text{N}^8$	360(1)	360(1)	360(1)
Mg1-N1	2.067(2)	2.063(3)	2.058(1)	$\emptyset(\text{Cp-Ebenen})^9$	10.5(1)	26.5(1)	69.9(6)
P1-N1	1.623(3)	1.612(3)	1.604(1)	$\Sigma\text{C1}^{10}$	358(1)	357(1)	359(1)
P1-C1	1.750(3)	1.758(3)	1.802(1)	$\emptyset(\text{PNC-Ebenen})^{11}$	70.1(1)	73.9(1)	76.1(6)
P1-C <sub>Me/Ph</sub> <sup>6</sup>	1.81(1)	1.81(1)	1.820(3)				
C9 $\cdots$ Cp(Ebene)	/	0.21(1)	0.35(8)				
C26 $\cdots$ C11	3.273(4)	/	/				
C3 $\cdots$ C17 <sub>3</sub>	3.400(5)	/	/				
P1 $\cdots$ Cp(Ebene) <sup>7</sup>	-0.39(1)	0.40(1)	0.03(1)				

<sup>4</sup> = Mittelwerte der fünf C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>5</sup> = maximale Bindungslängendifferenz zweier C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungsabstände; <sup>6</sup> = Mittelwerte der beiden betreffenden Bindungsabstände; <sup>7</sup> = negative Werte bedeuten in diesem Fall, dass sich das Phosphoratom auf der gleichen Seite der Cp-Ebene befindet wie das Magnesiumatom; <sup>8</sup> = Winkelsumme um das Stickstoffatom; <sup>9</sup> = Winkel zwischen den zwei Cp-Ebenen; <sup>10</sup> = Winkelsumme um das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatom; <sup>11</sup> = Winkel zwischen den von den beiden CpPN-Liganden von den Atomen P, N und *ipso*-C<sub>Cp</sub> aufgespannten Ebenen.

#### 4.6.1 $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$

Die Molekülstruktur von  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Cp-Einheiten sind jeweils  $\eta^2:\eta^1$  an das Metallzentrum koordiniert, wobei die Koordination über die Cp-Einheit durch Bindungen zu den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen und jeweils einem dazu benachbarten Kohlenstoffatom realisiert werden. Die Bindungsabstände zu den Atomen C1 und C2 betragen 2.472(3) Å und 2.551(3) Å, während die Abstände zu den restlichen Atomen der Cp-Einheit oberhalb von 3 Å liegen. Im Einklang mit einer  $\eta^2$ -Koordination der Cp-Einheit ist der Bindungsabstand C1-C2 mit 1.451(4) Å deutlich länger als die anderen C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Abstände, die im Bereich zwischen 1.374(5) bis 1.414(4) Å liegen. Da das am Kohlenstoffatom C2 gebundene Proton H2 nicht in der Differenzfourierkarte gefunden wurde, kann keine quantitative Aussage über den Grad der Pyramidalisierung des betreffenden Kohlenstoffatoms gemacht werden.



**Abbildung 7:** Molekülstruktur von  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  (links) und Betrachtung der Koordinationssphäre des Metallzentrums aus verschiedenen Perspektiven (rechts).\*

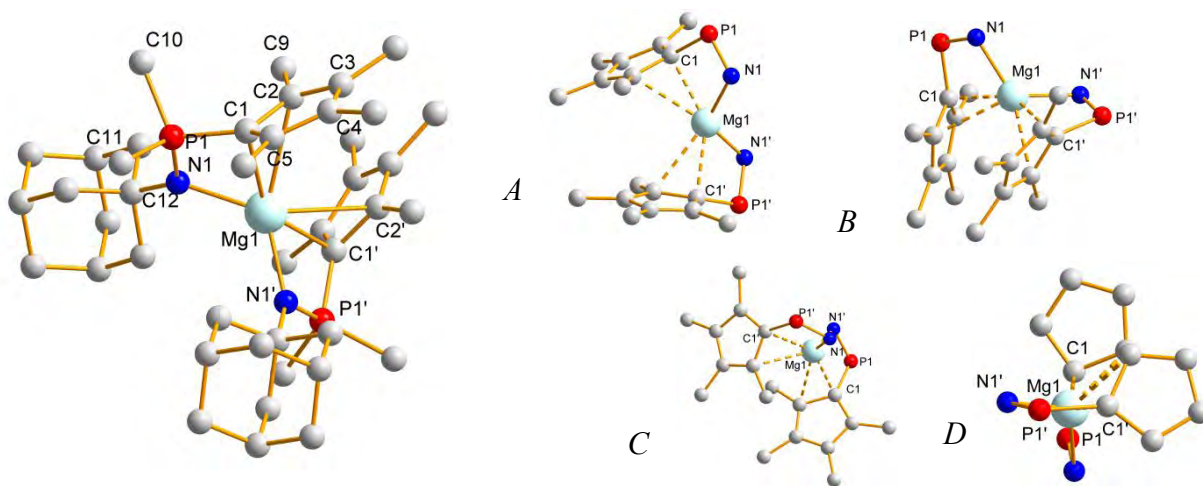
Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die von den Cp-Ringen aufgespannt werden, liegt bei  $10.5(1)^\circ$ . Die Cp-Einheiten sind somit fast parallel zueinander (Perspektive A, Abbildung 7) in gestaffelter Konformation angeordnet (Perspektive B, Abbildung 7). Die Molekülstruktur von  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  lässt sich aus einer sandwichartigen Magnesocen-Struktur ableiten, indem das Magnesiumatom aus der zentralen Position unterhalb beider Cp-Einheiten in Richtung der beiden Kanten zwischen den Atomen C1 und C2 zu den neutralen, verlinkten Phosphazen-Donoren verschoben wird. Der Winkel  $\angle(\text{C2-Mg1-C2},)$  von  $150.2^\circ(1)$  ist deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel und zeigt ein relativ hohes Maß an Linearisierung am Magnesiumatom zwischen den beiden Cp-Einheiten (Perspektive C, Abbildung 7). Die  $\eta^2$ -Koordination über die beiden Kanten des Cp-Rings minimiert die Chelatspannung, die sich in einem Bisswinkel  $\angle(\text{C2-Mg1-N1})$  von  $85.7(1)^\circ$  ausweist. Für den Winkel  $\angle(\text{N1-Mg1-N1},)$  wird mit  $132.0(1)^\circ$  ebenfalls ein Wert gefunden, der deutlich größer ist als der ideale Tetraederwinkel. Der Verdrehungswinkel  $\angle(\text{Mg1-N1-P1-C1})$  ist mit  $18.4(2)^\circ$  sehr groß, der Winkel  $\angle(\text{N1-P1-C1-C2},)$  der negativ mit der seitlichen Verkipfung der Cp-Einheit korreliert, hingegen mit  $53.7(3)^\circ$  relativ klein. Beide Werte indizieren eine sterisch stark überfüllte Koordinationssphäre um das Magnesiumatom, die neben der Koordination zweier sterisch anspruchsvoller CpPN-Liganden an ein Magnesiumzentrum vor allem durch zusätzliche „edge-to-face“-CH, $\pi$ -Wechselwirkungen in der Ligandperipherie maximiert wird. Eine starke Wechselwirkung findet sich je innerhalb eines CpPN-Liganden zwischen einer CH-Gruppe eines Phenylrestes und dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Dip-Substituenten (Typ  $\text{Ph-H}\cdots\text{Dip}_{(\text{ipso})}$ ,  $d(\text{C11-C26}) = 3.273(4) \text{ \AA}$ ; siehe Molekülstruktur in Abbildung 7, links) und bewirkt eine Verdrehung des nicht an der Wechselwirkung beteiligten Phenylrestes in Richtung des Magnesiumzentrums. Die andere CH, $\pi$ -Wechselwirkung wird zwischen den beiden CpPN-Liganden über eine  $\text{Ph-H}\cdots\text{C}_{\text{Cp}}$ -Wechselwirkung zwischen einer CH-Gruppe eines Phenylrestes und dem Kohlenstoffatom C3 der Cp-Einheit (Perspektive D, Abbildung 7). mit Abständen von  $d(\text{C3}\cdots\text{C17},) = 3.400(5) \text{ \AA}$  gefunden (vgl. Summe der VAN-

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ .

DER-WAALS-Radien = 3.40 Å)<sup>[55]</sup> und bewirkt eine formale Verkapselung des Magnesiumatoms.

#### 4.6.2 [(L2)<sub>2</sub>Mg]

Die Molekülstruktur von [(L2)<sub>2</sub>Mg]<sup>\*</sup> ist in Abbildung 8 dargestellt. In [(L2)<sub>2</sub>Mg] ist der Koordinationsmodus der Cp-Einheiten an das betreffende Magnesiumatom nicht so eindeutig zuzuordnen wie in [(L1)<sub>2</sub>Mg]. Die Bindungsabstände zu den Atomen C3, C4 und C5 sind deutlich über 3 Å und somit als nichtbindend zu beurteilen. Das C1-Atom ist mit einem Bindungsabstand d(Mg1-C1) von 2.436(3) Å eindeutig an das Magnesiumatom koordiniert, während der betreffende Abstand zum C2-Atom mit 2.724(3) Å im Grenzbereich für eine bindende Wechselwirkung liegt.<sup>[50]</sup> Für die Koordination über die Cp-Einheit müssen somit sowohl eine  $\eta^1$ -Koordination über das C1-Atom als auch eine  $\eta^2$ -Koordination über die Atome C1 und C2 in Betracht gezogen werden. Die Abstände zwischen den C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Atomen deuten auf einen signifikanten Anteil eines konjugierten „butadienanalogen“ Systems und damit eine  $\eta^1$ -Koordination über das C1-Atom hin. So sind die Abstände zwischen den Atomen C1-C2 und C1-C5 mit 1.457(4) und 1.446(5) Å deutlich gegenüber den Bindungsabständen C2-C3 und C4-C5 mit 1.392(4) Å und 1.394(4) Å elongiert, während der C3-C4-Abstand mit 1.425(5) Å dazwischen liegt.



**Abbildung 8:** Molekülstruktur von [(L2)<sub>2</sub>Mg] (links) und Betrachtung der Koordinationssphäre des Metallzentrums aus verschiedenen Perspektiven (rechts).

Das Phosphoratom liegt mit einem Abstand von 0.40(1) Å von der Ebene des Cp-Rings auf der dem Metallzentrum gegenüberliegenden Seite der Cp-Ebene, was bei einer symmetrischen Cp-Koordination als starkes Indiz für einen  $\eta^1$ -Koordinationsmodus gewertet werden würde. In diesem Fall ist der Cp-Ring allerdings, wenn auch deutlich geringer als in [(L1)<sub>2</sub>Mg], signifikant seitlich verkippt ( $\angle(N1-P1-C1-C2) = 71.3(3)^\circ$ ), was die Bedeutung des Abstandes vom Phosphoratom zur Cp-Ebene hinsichtlich des Koordinationsmodus etwas relativiert. Auf der anderen Seite zeigt das C1-Atom mit einer Winkelsumme von 357.1(6) keine

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPH<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, L3' = Cp<sup>TM</sup>PPH<sub>2</sub>NAd.

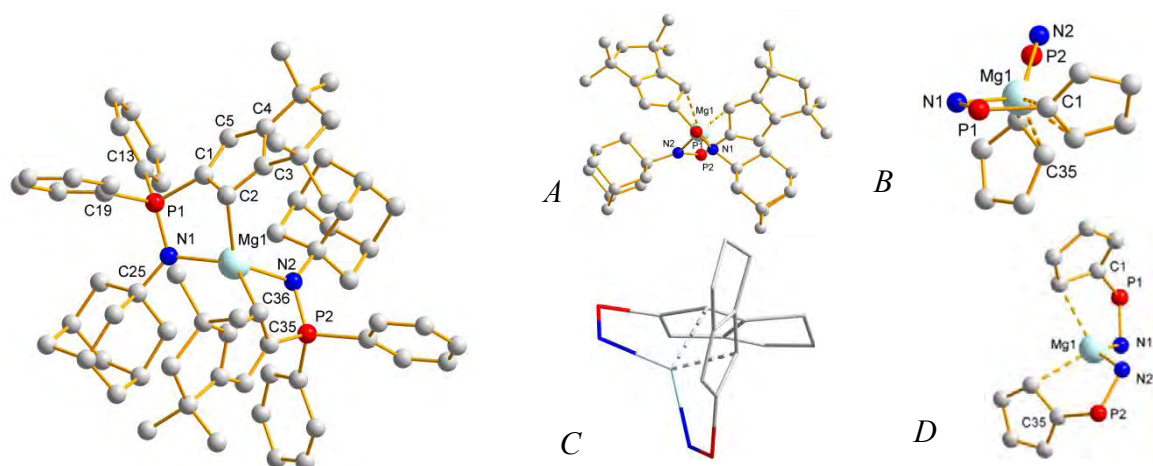
beträchtliche Abweichung von einer  $sp^2$ -Hybridisierung, während das Kohlenstoffatom C9 mit einem Drift aus der Cp-Ebene von 0.21(1) Å eine für Kohlenstoffatome, die im Rahmen einer  $\eta^2$ -Koordination an der Bindung zu einem Metallzentrum beteiligt sind, typische Pyramidalisierung aufweist.<sup>[72]</sup> In der geringen Pyramidalisierung des C1-Atoms ist ein starkes Argument für eine bindende Wechselwirkung des Atoms C2 zum Magnesiumatom zu sehen, da im Sinne einer Minimierung der sterischen Repulsion zwischen der Cp-Einheit und der überfüllten Koordinationssphäre um das Magnesiumatom bei einer  $\eta^1$ -Koordination mit einer deutlich stärkeren horizontalen Verkippung der Cp-Einheit zu rechnen wäre. Diese wiederum würde sich an einer stärkeren Pyramidalisierung des C1-Atoms zu erkennen geben. Die Bindungssituation wird somit als eine  $\eta^2$ -Koordination des CpPN-Liganden bewertet, wobei die Wechselwirkung zum neben dem Brückenkopfatom positionierten C2-Atom als relativ schwach zu bezeichnen ist. Die im Vergleich zum Komplex  $[(L1)_2Mg]^*$  schwächere Bindung zum C2-Atom ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass 1) die Cp-Einheit nicht zusätzlich durch  $\pi$ -stacking horizontal in Richtung des Metallzentrum verkippt ist und 2) dass in  $[(L2)_2Mg]$  die seitliche Verkippung der beiden Cp-Einheiten nicht wie in  $[(L1)_2Mg]$  zu gegenüberliegenden Seiten, sondern zur gleichen Seite stattfindet (vgl.  $\angle(C2-Mg1-C2_{..}) = 84.7(1)^\circ$  gegenüber  $150.2(1)^\circ$  in  $[(L1)_2Mg]$ ). Es findet somit eine beträchtliche sterische Repulsion zwischen den Cp-Einheiten statt, was aus den perspektivischen Darstellung *A*, *B*, und *C* (Abbildung 8) hervorgeht. Eine Minimierung der Ligand-Ligand-Abstoßung wird hingegen durch eine gestaffelte Anordnung der beiden CpPN-Liganden erreicht (Perspektive *D*, Abbildung 8), was sich in einem Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Atome N1, P1 und C1 aufgespannt werden, von  $73.9(1)^\circ$  ausweist. Die N1-Mg-N1'-Winkel sind mit  $121.7(1)^\circ$  etwas kleiner als in  $[(L1)_2Mg]$ , aber immer noch deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel. Ligand-Ligand-Abstoßungseffekte zwischen den jeweiligen Cp-Einheiten werden in  $[(L2)_2Mg]$  offensichtlich dadurch kompensiert, dass die Winkel am Magnesiumzentrum zwischen den Haftatomen C2 und N1 mit  $\angle(N1-Mg1-C2_{..}) = 141.9(1)^\circ$  gegenüber  $[(L1)_2Mg]$  deutlich vergrößert sind und dadurch die sterische Repulsion zwischen Cp-Einheit und der stickstoffgebundenen Adamantylgruppe vermindert wird. Der Bisswinkel ist in  $[(L2)_2Mg]$  um  $4.5^\circ$  kleiner als im betreffenden Halbsandwich-Komplex  $[L2MgBu(thf)]$ , was auf die deutlich überfülltere Koordinationssphäre und der dadurch bedingten schwächeren Wechselwirkung zwischen dem C2-Atom und dem Magnesiumatom zurückzuführen ist.

#### 4.6.3 $[(L3')_2Mg]$

Die Molekülstruktur von  $[(L3')_2Mg]$  ist in Abbildung 9 dargestellt. In  $[(L3')_2Mg]$  ist die Koordinationssphäre um das Magnesiumatom infolge der sterisch besonders anspruchsvollen  $Cp^{TM}$ -Einheit noch stärker belastet als in den Komplexen  $[(L2)_2Mg]$  und  $[(L1)_2Mg]$ . Die Kumulation von zwei derart sperrigen Liganden an einem Magnesiumzentrum bewirkt nochmals eine im Vergleich zu  $[(L1)_2Mg]$  und  $[(L2)_2Mg]$  etwas modifizierte Molekülstruktur. In den Perspektiven *A* und *B* (Abbildung 9) zeigt sich eine nahezu perfekt gestaffelte Anordnung der beiden CpPN-Liganden. Die Staffelung lässt sich an dem Winkel

\*\*  $L1 = C_5H_4PPh_2NDip$ ,  $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ,  $L3' = Cp^{TM}PPh_2NAd$ .

zwischen den jeweiligen Ebenen bemessen, die durch die Atome P1, N1, C1 bzw. P2, N2, C35 aufgespannt werden. Der entsprechende Wert für diesen Winkel ist mit  $76.1(6)^\circ$  gegenüber den entsprechenden Winkeln in  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  mit  $73.9(1)^\circ$  und  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  mit  $70.1(1)^\circ$  signifikant erhöht. Ein deutlich stärker ausgeprägter Unterschied zeigt sich allerdings bei der Betrachtung der Verdrillung der beiden  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Einheiten, die in Perspektive *C* im Stabmodell veranschaulicht ist, und sich in einem Winkel zwischen den Ebenen der  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Einheiten von  $69.9(6)^\circ$  widerspiegelt (vgl.  $10.5^\circ$  in  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  und  $26.5^\circ$  in  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$ ).



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von  $[(\mathbf{L3'})_2\text{Mg}]$  (links) und Betrachtung der Koordinationssphäre des Metallzentrums aus verschiedenen Perspektiven (rechts).\*

Diese starke Verdrillung der beiden  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -Einheiten wird durch einen veränderten Koordinationsmodus begünstigt, welcher deutliche Charakteristika einer  $\eta^1$ -Koordination über das zum Brückenkopfatom benachbarte Kohlenstoffatom (C2 bzw. C36) der Cp-Einheit innehat. Dazu gehören: 1) das H2-Atom zeigt mit  $0.35(8) \text{ \AA}$  einen signifikanten Drift aus der Cp-Ebene,<sup>[72]</sup> 2) der Bindungsabstand  $\text{Mg1-C2}$  liegt mit  $2.399(2) \text{ \AA}$  nahezu in dem Bereich wie er in anderen Magnesium-Komplexen mit  $\eta^1$ -koordinierter Cp-Einheit gefunden wird (z. B.  $2.36 \text{ \AA}$  in  $[(\eta^5\text{-Cp}^t\text{Bu})(\eta^1\text{-Cp}^t\text{Bu})\text{SiMe}_2]\text{Mg}(\text{thf})_2$ ]<sup>[50]</sup> oder  $2.333 \text{ \AA}$  in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mg}(\text{tmeda})]$ ]<sup>[23c]</sup> 3) die Bindungslängenalternanz im Cp-Ring entspricht weitgehend einem „butadienanalogen“-System mit: C1-C2- und C3-C4-Abständen zwischen  $1.445(3)$  bis  $1.447(2) \text{ \AA}$ , C2-C3- und C1-C5-Abständen von  $1.365(2)$  bis  $1.380(2) \text{ \AA}$  und schließlich einem C4-C5-Abstand von  $1.429(2) \text{ \AA}$  und 4) einer deutlichen Bindungslängenelongation für die P1-C1-Bindungslänge, welche mit  $1.802(3) \text{ \AA}$  einer Einfachbindung entspricht. Die  $\text{Mg1-C1}$ -Bindungslänge ist mit  $2.685(2) \text{ \AA}$  in einem Grenzbereich für eine bindende Wechselwirkung ( $< 2.7 \text{ \AA}$ ).<sup>[23c]</sup> Allerdings kann die räumliche Nähe in diesem Fall eher auf geometrische Faktoren infolge der chelatisierende Koordination und der damit verbundenen Chelatspannung zurückgeführt werden. Unter dieser Prämisse wird der Koordinationsmodus über die Cp-Einheit in  $[(\mathbf{L3'})_2\text{Mg}]$  als eine  $\eta^1$ -Koordination interpretiert, wobei schwache Bindungsanteile zum Kohlenstoffatom C1 (C35) jedoch nicht auszuschließen sind. Durch den im Vergleich zu den Komplexen  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  und  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  kontrahierten Bindungsabstand

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L3'} = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ .

vom Magnesiumatom zum Kohlenstoffatom C2 (C36) der Cp-Einheit wird mit  $\angle(\text{C2-Mg1-N1}) = 93.2(5)^\circ$  ein etwas größerer Bisswinkel gefunden. Die Winkel  $\angle(\text{N1-Mg1-N2})$  und  $\angle(\text{C2-Mg1-C36})$  liegen mit  $125.6(4)^\circ$  und  $94.0(6)^\circ$  zwischen denjenigen welche für die Komplexe  $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$  und  $[(\mathbf{L2})_2\text{Mg}]$  gefunden werden.



## 5 Zusammenfassung

Reaktive Erdalkalimetallverbindungen sind momentan ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet der modernen metallorganischen Chemie. Für den potentiellen Einsatz solcher Verbindungen in katalytischen Anwendungen werden hohe Anforderungen an das Ligandenregime gestellt, da die Komplexe idealerweise neben einer hohen Reaktivität auch eine ausreichende thermische Stabilität besitzen sollten. In der Literatur wurde bisher nur sehr wenig über donorverlinkte Cyclopentadienylverbindungen der 2. Gruppe berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit sollte über die Darstellung von Halbsandwich-Komplexen des Magnesium mit CpPN-Ligandenregime ein Beitrag dazu geleistet werden diese Lücke zu schließen und die Reaktivität solcher Moleküle hinsichtlich deren Anwendung in technisch interessanten Anwendungen zu eruieren.

Durch Umsetzung der Liganden **L1**-H, **L2**-H, **L3'**-H und **L7**-H\* mit  $\text{MgBu}_2$  gelang die Synthese einer Reihe von CpPN-Halbsandwich-Komplexen, wobei nach dem Trocknen im Hochvakuum unterschiedliche THF-Anteile in den Substanzen gefunden wurden:  $[\text{L1MgBu}(\text{thf})] \times \text{THF}$ ,  $[\text{L3'MgBu}(\text{thf})] \times \text{THF}$ ,  $[\text{L2MgBu}(\text{thf})_{0.5}]$  und  $[\text{L7MgBu}]$ . Über VT-NMR-Studien wurden Hinweise darauf gefunden, dass die CpPN-Komplexe bei RT an einem auf der NMR-Zeitskala schnellen THF-Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht beteiligt sind. Mit den Verbindungen  $[\text{L2MgBu}(\text{thf})]$  und  $[\text{L7MgBu}]_2$  wurden sowohl ein mononukleares Solvens-Addukt als auch ein solvensfreier dinuklearer CpPN-Magnesium-Komplex mit  $\mu$ -Butyl-Verbrückung kristallographisch charakterisiert. Dabei wurde in beiden Verbindungen eine  $\eta^2:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden gefunden. Die dargestellten CpPN-Halbsandwich-Magnesium-Komplexe zeigten allerdings nur eine geringe thermische Stabilität und zerfielen bei 100°C innerhalb von 16 h vollständig im Rahmen eines „SCHLENK-artigen“-Gleichgewichts unter Bildung der jeweiligen Magnesocen-Derivate. Mit den Verbindungen  $[(\text{L1})_2\text{Mg}]$ ,  $[(\text{L2})_2\text{Mg}]$  und  $[(\text{L3'})_2\text{Mg}]$  konnten drei repräsentative Vertreter solcher Verbindungen kristallographisch charakterisiert werden. Während in  $[(\text{L3'})_2\text{Mg}]$  eine  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination der CpPN-Liganden gefunden wurde, entsprach der Koordinationsmodus in  $[(\text{L1})_2\text{Mg}]$  und  $[(\text{L2})_2\text{Mg}]$  der in den Halbsandwich-Komplexen ebenfalls gefundenen  $\eta^2:\eta^1$ -Koordination. Alternative Möglichkeiten zur Darstellung von Magnesocen-Derivaten mit CpPN-Ligandenregime belaufen sich auf Umsetzungen mit Magnesocen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}]$  oder  $[\text{MgMe}_2(\text{OEt}_2)]_2$  und führten zur Charakterisierung der Komplexe  $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{L1})\text{Mg}]$  und  $[(\text{L7})_2\text{Mg}]$ .

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L3'** =  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu}$ .

## 6 Literatur

- [1] (a) J.D. Smith, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6721-6723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6597-6599; (b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1-17; (c) L. Ackermann, A. Althammer, *Chem. unserer Zeit.* **2009**, *43*, 74-83.
- [2] W.D. Buchanan, D.G. Allis, K. Ruthlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4449-4465.
- [3] (a) A. Steffens, H. Schumann, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 203-208; (b) A. Steffens, *Dissertation*, Berlin, **2005**.
- [4] (a) Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3296-3302; (b) B.J. Irelan, C.A. Wheaton, P.G. Hayes, *Organometallics* **2010**, *29*, 1079-1084; (c) Y. Sarazin, V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3423-3428; (d) M.H. Chisholm, N.W. Eilerts, J.C. Huffman, S.S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845-11854; siehe auch Literatur hierin.
- [5] U. Kazmaier, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5902-5904; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5790-5792.
- [6] J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9576-9580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9434-9438.
- [7] S. Harder, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3553-3556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3430-3433.
- [8] M. Arrowsmith, M.S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2009**, *28*, 1730-1738.
- [9] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322-1324.
- [10] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1994-2001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1950-1957.
- [11] Reviews über Grignard-Reagenzien: (a) D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1598-1605.
- [12] V. Grignard, C. Courtant, *C.R. Acad. Sci.* **1914**, *158*, 1763-1767.
- [13] (a) E.O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B9* **1954**, 503; (b) G. Wilkenson, F.A. Cotton, *Chem. Ind.* **1954**, 307-308.
- [14] Kristallstrukturanalyse: (a) W. Bünder, E. Weiß, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 1-6; Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase: (b) A. Haaland, J. Lusztyk, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 279-285.
- [15] C. Morley, P. Jutzi, C. Krüger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1084-1090.
- [16] M. Lerch, W. Laqua, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1992**, *610*, 57-63.
- [17] R.D. Shannon, *Acta Cryst* **1976**, *A32*, 751-767.
- [18] T.P. Hanusa, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 686-687.
- [19] Erdalkalimetall-Cp(zentroid)-Abstände lassen sich aufgrund ihres hohen ionischen Charakters oft mit Hilfe folgender einfacher Formel näherungsweise berechnen: Ionenradius (Erdalkalimetall) + 1.61(3) Å: S.C. Sockwell, T.P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 76-80.
- [20] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [21] O. Nicola, D. Mackey, C.P. Morley, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 279-285.
- [22] (a) H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1054-1069; (b) T.P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345-1362; (c) H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1054-1069.
- [23] (a) A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Organometallics* **2003**, *22*, 1167-1169; (b) J. Paap, *Dissertation*, Universität Hamburg **2004**; (c) A. Laenschke, *Dissertation*, Hamburg, **2006**.
- [24] A. Xia, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Organometallics* **2002**, *21*, 4718-4725.
- [25] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969-990.
- [26] A. Xia, H.M. El-Kaderi, M.J. Heeg, C.H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 224-232.
- [27] (a) T.P. Hanusa, *Organometallics* **2002**, *21*, 2559-2571; (b) „SCHLENK-artige“ Gleichgewichte werden in besonderer Ausprägung bei den schweren Erdalkalimetall-Verbindungen gefunden, deren Vertreter (Ca, Sr, Ba) mit Ionenradien von 114, 132 und 149 pm vergleichbar mit denen von frühen Lanthanoiden sind.<sup>[17]</sup>
- [28] Magnesium-Komplexe: (a) P. Burger, *Chimia* **1996**, *50*, 329-337; Calcium- und Barium-Komplexe: (b) K.M. Kane, P.J. Shapiro, A. Vij, R. Cobbon, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4567-4571; (c) P.J. Sinnema, P.J. Shapiro, B. Höhn, T.E. Bitterwolf, B. Twamley, *Organometallics* **2001**, *20*, 2883-2888; (d) M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F.T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1102-1104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1079-1081; (e) E.D. Brady, S.C. Chmely, K.C. Jayaratne, T.P. Hanusa, V.G. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 1612-1616; (f) N. Leyser, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 2155-2161.
- [29] beispielhaft: a) A.L. McKnought, M.A. Masood, R.M. Waymouth, D.A. Straus, *Organometallics* **1997**, *16*, 2879-2885; b) J.M. Pietryga, J.D. Gorden, C.L.B. Macdonald, A. Voigt, R.J. Wiacek, A.H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7713-7714; c) R.J. Wiacek, C.L.B. Macdonald, J.N. Jones, J. Pietryga, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 430-431; d) J.M. Pietryga, J.N. Jones, L.A. Mullins, R.J. Wiacek, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **2003**, 2072-2073.
- [30] T.K. Panda, C.G. Hrib, P.G. Jones, J. Jenter, P.W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270-4279.

- [31] (a) P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 175-185; für Calcium wurde der entsprechende calcocenartige Komplex beschrieben; (b) P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 179-199.
- [32] A. Garcés, L.F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, M. Fajardo, J. Fernández-Baeza, A. Ottero, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, A.M. Rodriguez, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2859-2871; für die Lactid-Polymerisation wurde das Neosilyl-Derivat verwendet.
- [33] (a) G.A. Molander, H. Schumann, E.C.E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **1996**, 15, 3817-3824; (b) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1495-1526.
- [34] Der Übersicht halber wurden bei den dargestellten Reaktionen als Reaktionsprodukte nur die interessierenden Magnesiumverbindungen aufgeführt.
- [35] S.O. Huber, J.W. Seo, M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 750-757.
- [36] Y. Liu, P. Yang, J. Yu, X.-J. Yang, J.D. Zhang, Z. Chen, H.F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, 27, 5830-5835.
- [37] R.I. Yousef, T. Ruffer, H. Schmidt, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 111-114.
- [38] J. Prust, K. Most, I. Müller, E. Alexopoulos, A. Stasch, I. Uson, H.W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2032-2037.
- [39] (a) A.W. Duff, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 271-283; (b) X. Xu, Y. Chen, G. Zou, Z. Mac, G. Li, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1155-1162.
- [40] (a) K.W. Henderson, W.J. Kerr, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3431-3437; (b) H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 588-600.
- [41] A.W. Duff, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 293, 271-283.
- [42] R.A. Williams, T.P. Hanusa, J.C. Huffman, *Organometallics* **1990**, 9, 1128-1134.
- [43] H. Hao, H.W. Roesky, Y. Ding, C. Cui, M. Schormann, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, B. Zemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 115, 143-147.
- [44] (a) A. Petrov, *Dissertation*, Marburg, **2008**; (b) N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [45] Üblicherweise erscheinen die an das Haftatom gebundenen Protonen in verbrückenden Alkyl-Magnesium-Komplexen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zu den entsprechenden terminal gebundenen Alkylsubstituenten. Beispiel für verbrückende  $\mu$ -Bu-Einheit: E. Hevia, D.J. Gallagher, A.R. Kennedy, R.E. Mulvey, C.T. O'Hara, C. Talmard, *Chem. Commun.* **2004**, 2422-2423.
- [46] Mit dem Liganden **L3'** wurde kein entsprechender CpPN-Zirkonium-Alkyl-Komplex beschrieben.
- [47] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [48] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983-996.
- [49] Review: (a) I.D. Gridnev, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1798-1816; (b) 1,3-Allyl-Shifts von Magnesiumorganen: R.W. Hoffmann, A. Polachowski, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1724-1730.
- [50] H.-R.H. Damrau, A. Geyer, M.-H. Prosenc, A. Weeber, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 331-343.
- [51] M.H. Chisholm, J. Galucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2785-2794.
- [52] P. Jutzi, J. Kleimeier, T. Redeker, H.-G. Stammer, B. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 85-89.
- [53] Siehe Abschnitt CpPN-Aluminium-Komplexe und: M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [54] Das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom sollte als das Kohlenstoffatom innerhalb des Cp-Rings, an welchem vermutlich die höchste Elektronendichte lokalisiert ist, am besten geeignet sein, um das LEWIS-acidere Metallzentrum elektronisch abzusättigen: K.A.O. Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8486-8494.
- [55] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-452.
- [56] P.R. Markies, G. Schat, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets, P. van der Sluis, A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 315-331.
- [57] O. Michel, C. Meermann, K.W. Törnroos, R. Anwender, *Organometallics* **2009**, 28, 4783-4790.
- [58] M. Westerhausen, N. Makopoulos, B. Wieneke, K. Karaghisoff, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 965-971.
- [59] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 314-321.
- [60] M.H. Chisholm, N.W. Eilerts, J.C. Huffman, S.S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11845-11854.
- [61] T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 1-6.
- [62] J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Organometallics* **2009**, 28, 5814-5820.

- [63] A. Müller, M. Krieger, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1081-1087.
- [64] R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4800-4803.
- [65] K.-C. Yang, C.C. Chang, J.-Y. Huang, C.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, M.Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 648, 176-187.
- [66] R. Meyer zu Köcker, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 431-432.
- [67] (a) J.J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 241-249; (b) U. Casellato, D. Ajo, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Crystallogr. Spectros. Res.* **1988**, 18, 583-588; (c) J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 350-365.
- [68] In der Literatur sind zahlreiche Magnesiumverbindungen mit koordinierten THF-Molekülen kristallographisch charakterisiert worden. Beispielhaft: (a) J.D. Darwell, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 185; (b) R. Bau, D.M. Ho, S.G. Gibbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4960-4962; (c) F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **2003**, 2342-2343; (d) A. Xia, H.M. El-Kaderi, C.H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 224-232.
- [69] E.C. Ashby, J. Nackashi, and G.E. Parris, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3162-3171.
- [70] T.P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023-1036.
- [71] M. Winkenstette, *Diplomarbeit*, Marburg, **2006**.
- [72] H.M. Bell, *Chem. Educ.* **1976**, 53, 665.

# Kapitel 7: Cp-Phosphoraniminato-Komplexe

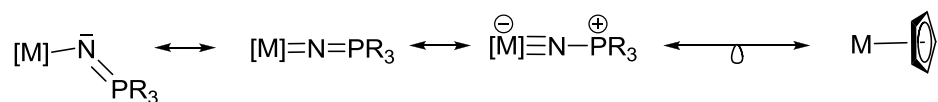
---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>338</b>
<b>2</b>	<b>Konzept .....</b>	<b>343</b>
<b>3</b>	<b>Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Titans .....</b>	<b>344</b>
3.1	Gängige Syntheserouten.....	344
3.2	Darstellung <i>via</i> Amineliminierung .....	345
3.3	Neue Syntheseroute über den Zerfall von Cp-phosphaziden.....	349
3.4	Ausweitung der neuen Syntheseroute .....	354
<b>4</b>	<b>Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Zirkoniums .....</b>	<b>356</b>
<b>5</b>	<b>Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Aluminiums .....</b>	<b>357</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>359</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>361</b>

## 1 Einleitung

Phosphoraniminato-Komplexe, die häufig auch als Phosphinimid-Komplexe bezeichnet werden, sind Verbindungen mit dem monoanionischen Ligandensystem  $\text{NPR}_3^-$ , welches u. a. isoelektronisch zu Oxophosphoranen  $\text{OPR}_3$  und Siloxanen  $\text{OSiR}_3^-$  ist. Ihre Darstellung wurde erstmalig 1967 von SCHMIDBAUR *et al.*<sup>[1]</sup> beschrieben. In den folgenden Jahrzehnten wurden zunächst zahlreiche Übergangsmetall-Komplexe<sup>[2]</sup> und später auch Hauptgruppenmetallverbindungen<sup>[3]</sup> mit diesem Ligandensystem dargestellt. Phosphoraniminato-Liganden sind sowohl in ihrem Elektronendonorumvermögen als auch in ihrem Koordinationsverhalten sehr vielseitig einsetzbar. So kann der Ligand formal zwischen 2-6 Elektronen an ein Metallzentrum donieren, was auch unmittelbar aus den möglichen Resonanzstrukturen in der  $\text{M-NPR}_3$ -Einheit hervorgeht (Schema 1). Wenn der Iminophosphoraniminato-Ligand linear an ein Metallzentrum gebunden ist, dann fungiert er formal als  $(2\sigma + 4\pi)$ -Elektronendonator und ist somit isolobal zum Cp-Liganden (Schema 1).



**Schema 1:** links: Resonanzstrukturen in Komplexfragmenten des Iminophosphoraniminato-Liganden; rechts: Isolobalität zum Cyclopentadienylliganden  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]$ .

Die Koordinationsmodi reichen von terminaler Koordination mit M-N-P-Winkeln zwischen  $130\text{--}180^\circ$ ,<sup>[4]</sup> über  $\mu_2$ -verbrückten Komplexverbindungen<sup>[5]</sup> bis zur  $\mu_3$ -Verbrückung<sup>[6]</sup> von drei Metallzentren, wobei in Komplexen mit verbrückendem Phosphoraniminato-Liganden häufig clusterähnliche Strukturen gefunden werden. Die Darstellung des ersten Cp-Phosphoraniminato-Titan-Komplexes  $[\text{CpTiCl}_2(\text{NPPH}_3)]$  wurde bereits 1978 von DILWORTH *et al.* beschrieben.<sup>[7]</sup> Der Einsatz solcher Komplexe in der Polymerisationskatalyse sowie systematische Untersuchungen zu Struktur-Wirkungsbeziehungen gehen jedoch fast ausschließlich auf die Arbeitsgruppe um STEPHAN zurück. STEPHAN und Mitarbeiter orientierten sich bei ihrer systematischen Suche nach einem neuen *Post-Metallocen*-Katalysator an Arbeiten der Gruppe um WOLCZANSKI, die eine sterische Analogie der *tert*-Butanolat-Einheit zum Cp-Liganden aufgezeigt hatten.<sup>[8]</sup> Von DEHNICKE und Mitarbeitern war zudem eine elektronische Verwandtschaft zwischen Phosphinimid- und Cp-Liganden, in Form einer Isolobalbeziehung, beschrieben worden.<sup>[9]</sup> In Vereinigung dieser beiden Konzepte entwickelte die Arbeitsgruppe um STEPHAN sterisch anspruchsvolle bis(phosphoraniminato)-basierte Titan-Komplexe wie z. B.  $[\text{TiMe}_2(\text{NPtBu}_3)_2]$  **1** (Abbildung 2), welcher in Kombination mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  unter industriell relevanten Reaktionsbedingungen Polymerisationsaktivitäten von  $62300 \text{ g/mol} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  erreichte. Dieser Komplex stellte damit den ersten *Post-Metallocen*-Katalysator dar, der gänzlich ohne Cp-Einheit unter industriellen Bedingungen konkurrenzfähige Aktivitäten zu Cp-Derivaten aufwies (Tabelle 1).<sup>[10]</sup> Der Präkatalysator  $[\text{TiMe}_2(\text{NPtBu}_3)_2]$  zeigte in Kombination mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  eine etwa 4-mal so hohe Aktivität wie der CGC  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{TiMe}_2]$ , der seinerseits bereits etwa eine doppelt so hohe Aktivität wie das Metallocen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2]$  aufwies (Tabelle 1). Während das erzielte Molekulargewicht zwischen den Werten lag, die vom CGC und dem Metallocen

erreicht wurden, war die Polydispersität etwas geringer, was eindeutig auf das Vorliegen eines *single site* Katalysators hinwies.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Aktivitäten von Polymerisationskatalysatoren unter industriell relevanten Bedingungen.<sup>[10]</sup>

Präkatalysator	Aktivität <sup>1</sup>	M <sub>w</sub>	PDI
[TiMe <sub>2</sub> (NPtBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	62938	77500	1.9
[(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> NtBu)TiMe <sub>2</sub> ]	16340	134500	2.5
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ]	8965	12300	3.8

<sup>1</sup> = in g / mmol·h·bar; Reaktionsbedingungen: 160°C, 103.42 bar; Cyclohexan und eine 1 mM Lösung des Präkatalysators in Toluol sowie Ethen wurden ständig in den Reaktor gegeben; das Produkt wurde kontinuierlich entfernt; Flussrate 27 mL/min; Reaktionsdauer: 1-3 min; 1 eq Cokatalysator [Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>].

Auch die Kombination aus Phosphinimid-Ligandmotiv und Cp-Funktionalität<sup>[11]</sup> gebunden an ein Titanzentrum stellte sich als äußerst wirksamer Polymerisationskatalysator heraus. So erreichte die Verbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu)TiMe<sub>2</sub>(NPCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **2** in Kombination mit [Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>] (Abbildung 2) unter Laborbedingungen ebenfalls höhere Aktivitäten als das Metallocen [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] und der CGC [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NtBu)TiCl<sub>2</sub>]. Dabei zeigte das Methyl-Derivat [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu)TiMe<sub>2</sub>(NPCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nach Aktivierung mit [Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>] eine etwa doppelt so hohe Aktivität wie die entsprechende Chlorido-Spezies [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu)TiCl<sub>2</sub>(NPtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nach Aktivierung mit MAO, was bezeichnend für die Klasse der phosphoraniminato-basierten Titan-Komplexe ist.

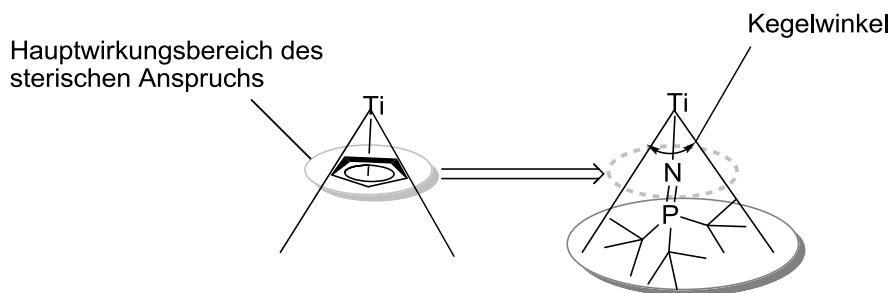
**Tabelle 2:** Ausgewählte Aktivitäten von Polymerisationskatalysatoren unter Laborbedingungen.<sup>[11]</sup>

Präkatalysator	Aktivität <sup>1</sup>	M <sub>w</sub>	Cokatalysator
[(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> tBu)TiCl <sub>2</sub> (NPCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	893	65400	MAO
[(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> tBu)TiMe <sub>2</sub> (NPCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1831	310200	[Ph <sub>3</sub> C][BAR <sup>F</sup> ]
[(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> SiMe <sub>2</sub> NtBu)TiCl <sub>2</sub> ]	420	/	MAO
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ]	907	/	MAO

<sup>1</sup> = in g/mmole·h·bar; Reaktionsbedingungen: RT, 1.013 bar, Reaktionsdauer ≤ 3 min.

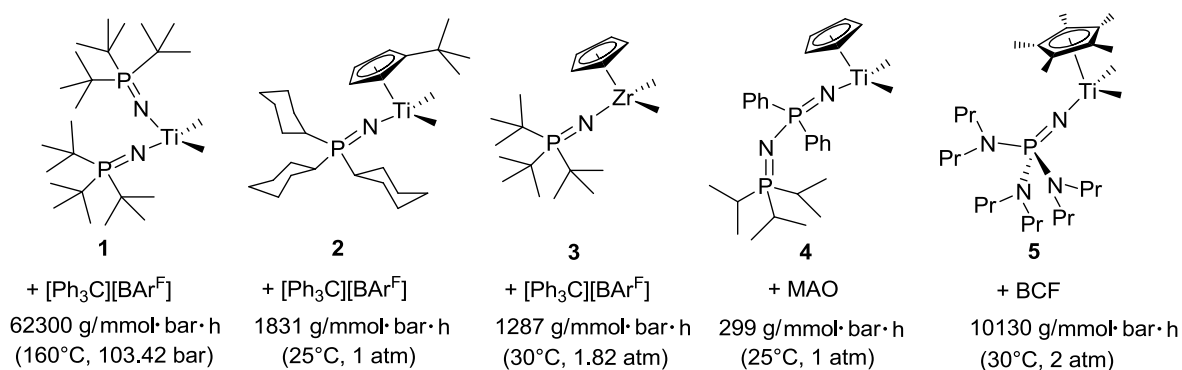
Vorteilhafte Eigenschaften der Phosphoraniminato-Liganden für deren Einsatz in der Polymerisationskatalyse sind ihre hohe thermische Robustheit, der einfache synthetische Zugang, das als spektroskopischer Marker dienende Phosphoratom sowie die gute Einstellbarkeit der elektronischen und sterischen Eigenschaften durch Variation der Substituenten am Phosphoratom. Gerade letzteres ist von essentieller Bedeutung für die systematische Untersuchung von Struktur-Wirkungsbeziehungen. Anhand einer Reihe von Komplexen des Typs [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub>(NPR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde systematisch aufgezeigt, dass der Iminophosphoraniminato-Ligand nicht nur elektronisch, sondern auch sterisch einen hohen Verwandtschaftsgrad zum Cp-Liganden besitzt, was sich in ähnlichen Kegelwinkeln<sup>[12]</sup> ausdrückt. TOLMANS Kegelwinkelmethode ist alleine jedoch nicht ausreichend, um die sterische Komplexität eines Ligandensystems in allen Facetten zu beschreiben.<sup>[13]</sup> Die Tatsache, dass der Ti-P-Abstand in Phosphinimiden über 3 Å beträgt, während in Cyclopentadienyl-Verbindungen Ti-Cp<sub>(zentroid)</sub>-Abstände von etwa 2.2 Å gefunden werden, macht deutlich, dass der Iminophosphoraniminato-Ligand allenfalls in der zweiten Koordinationssphäre über einen vergleichbaren sterischen Anspruch wie Cp-Systeme verfügt. Die Abschirmung in der Nähe des Metallzentrums ist allerdings deutlich kleiner. Diese

bessere Zugänglichkeit des aktiven Metallzentrums eint Iminophosphoraniminato-Komplexe mit CGCs und grenzt sie strukturell von Metallocen-Derivaten ab.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 1:** Vergleich von Cp- und Iminophosphoraniminato-Liganden bezüglich des sterischen Anspruchs; die Substanzklassen besitzen einen ähnlichen Kegelwinkel aber unterschiedliche Hauptwirkungsbereiche des sterischen Anspruchs bzgl. des Abstandes zum Metallzentrum.

Motiviert durch die hohen Aktivitäten in der Polymerisationskatalyse wurde die Substanzklasse in der Folgezeit zunächst durch strukturell nahe verwandte Verbindungen des Typs  $[\text{MCl}_{4-n}(\text{NPtBu}_3)_n]$  ( $n = 1-3$  für  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $n = 3$  für  $\text{M} = \text{Zr}$ )<sup>[15]</sup> und  $[(\text{Cp})_n(\text{indenyl})_m\text{TiCl}_{3-n-m}(\text{NPtBu}_3)]$  ( $n, m = 0-3$ )<sup>[16]</sup> erweitert. Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Zirkoniums wie z. B.  $[\text{CpZrCl}_2(\text{NPR}_3)]$  oder  $[\text{CpZrMe}_2(\text{NPR}_3)]$  zeigten bei 1 atm Ethen-Druck und Aktivierung durch MAO oder BCF nur moderate Aktivitäten in der Polymerisationskatalyse, was auf verschiedene Deaktivierungsvorgänge wie CH-Aktivierungen und Arylgruppentransfers zurückgeführt wurde.<sup>[17]</sup> Nach Aktivierung der Methylspezies mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^F]$  (z. B. Komplex **3**, Abbildung 2) bei höheren Ethendrücken wurden hingegen ähnlich hohe Aktivitäten wie mit den analogen Titan-Komplexen erreicht.<sup>[18]</sup> Zudem wurden Reaktivitätsstudien durchgeführt und kationische Spezies isoliert. Es zeigte sich der eindeutige Trend, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten am Phosphoratom die Aktivitäten in der Polymerisationskatalyse stiegen, was u. a. darauf zurückgeführt wurde, dass Deaktivierungspfade durch eine geschlosseneren Koordinationssphäre des Zentralmetalls inhibiert werden.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 2:** **1-3:**<sup>[10,11,18]</sup> Erste Generation der von STEPHAN und Mitarbeitern entwickelten Polymerisationskatalysatoren mit Phosphoraniminato-Liganden; **4 + 5:**<sup>[21,22]</sup> Weiterentwicklungen auf Basis gezielter Struktur-Wirkungsbeziehung.

Bei der Weiterentwicklung der Ligandensysteme wurde demnach bewusst in Richtung auf eine Erhöhung des sterischen Anspruchs am Phosphoratom hin gearbeitet. So wurden z. B.

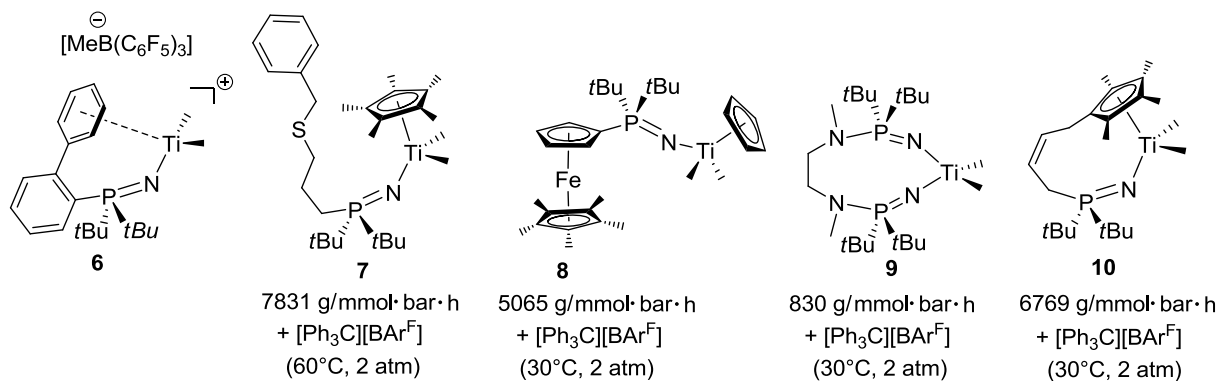


Phosphinimide dargestellt bei denen das Phosphoratom in einen adamantylartigen Käfig eingebaut wurde.<sup>[20]</sup> Allerdings wurde gefunden, dass die Käfigstrukturen in Gegenwart von MAO oder  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  aufgebrochen werden. Phosphinimid-Phosphinimide **4** zeigen aufgrund des höheren sterischen Anspruchs am Phosphoratom bei Umsetzung mit MAO keine Deaktivierungsvorgänge, aber dafür auch deutlich reduzierte Polymerisationsaktivitäten.<sup>[21]</sup>

2004 wurden DFT-Rechnungen für den Polymerisationsmechanismus von Ethen mit phosphoraniminato-basierten Titan-Komplexen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_2(\text{NPR}_3)]$  durchgeführt.<sup>[22]</sup> Dabei stellte sich heraus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ionenpaarseparierung darstellt, wobei die Verdrängung des Gegenions im Gegensatz zum Aktivierungsschritt und zum Ethen-Insertionsschritt, sogar endergonisch verläuft. Die mechanistischen Studien untermauerten auf theoretischer Basis den empirischen Befund, dass mit höher werdendem sterischen Anspruch des Ligandenregimes die Aktivität in der Ethenpolymerisation aufgrund einer leichter von staten gehenden Ionenpaarseparierung ansteigt. Des Weiteren machte sie die Voraussage, dass stark elektronenschiebende Liganden ebenfalls einen Anstieg der Polymerisationsaktivität induzieren sollten. Auf Basis dieser DFT-Studie wurden Phosphoraniminato-Titan-Komplexe synthetisiert, die neben dem elektronenschiebenden und sterisch anspruchsvollen  $\text{Cp}^*$ -Liganden Dimethylamino-substituenten am Phosphoratom besitzen. Im Einklang mit der DFT-Studie zeigte sich, dass mit steigendem sterischen Anspruch am Stickstoffatom in der Reihe  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NP}(\text{NR}_2)_3)]$  mit  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  und  $\text{Pr}$  die Aktivität signifikant anstieg. Zudem wurde mit dem Komplex **5**, der nach Aktivierung mit BCF unter Laborbedingungen Aktivitäten von über 10000 g/mmol·h·bar erreicht, nochmal eine deutliche Aktivitätssteigerung gegenüber Komplex **2** erreicht.<sup>[22]</sup>

Mit den tris(dimethylamino)substituierten Phosphinimiden wurde eine neue Generation von Phosphoraniminato-Komplexen eingeläutet. Maßgeschneidertes Katalysatordesign im Sinne einer Optimierung der katalytischen Eigenschaften zielte nun auf die Stabilisierung der „kationischen“ Katalysatorspezies zur Begünstigung der energetisch kritischen Ionenpaarseparierung. Infolge dessen wurde in die Synthese von Phosphoraniminato-Komplexen mit zusätzlicher hemilabiler Ligandfunktion investiert.<sup>[23]</sup> Die hemilabile Ligandfunktion sollte dabei in der Lage sein die kationische Spezies entscheidend zu stabilisieren ohne dabei signifikant die Koordination eines Monomer-Moleküls zu unterbinden. Mit Komplex **6** wurde der erste Vertreter dieser Substanzklasse vorgestellt, wobei die kationische Spezies durch  $\eta^6$ -Aren-Kontakt stabilisiert wird. Lösungen dieser kationischen Spezies in Brombenzol sind bei RT für mehrere Tage ohne Zersetzung lagerbar, was für diese Substanzklasse ein Novum darstellte.<sup>[24]</sup> Die  $\text{Cp}$ -Phosphoraniminato-Verbindung **7**, die zusätzlich mit einer hemilabilen, „weichen“ Thioetherfunktion ausgestattet ist, zeigte mit 7831 g/mmol·h·bar sehr hohe Aktivitäten in der Ethenpolymerisation, wobei die Aktivität bei 60°C deutlich gegenüber der Aktivität bei RT gesteigert war.<sup>[25]</sup> Diese Substanzklasse scheint vor allem für das Design von Hochtemperaturkatalysatoren von Vorteil zu sein. Im Gegensatz zu den thioether-funktionalisierten Phosphoraniminato-Verbindungen zeigten Azatran-Derivate wie z. B.  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiPNMe}_2\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe})_3\}]$  mit hemilabiler zusätzlicher *N*-Donorfunktion nach Aktivierung mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  sehr niedrige

Aktivitäten in der Ethenpolymerisation.<sup>[26]</sup> In einer vor kurzem publizierten Veröffentlichung wurden ferrocenylsubstituierte Phosphoraniminato-Komplexe synthetisiert, die ein Eisenatom als LEWIS-Base besitzen, welches über Fe-Ti-Kontakte<sup>[27]</sup> stabilisierend auf die kationische Spezies wirken sollte.<sup>[28]</sup> Solche Metall-Metall-Kontakte konnten in dieser Studie nicht nachgewiesen werden. Dafür wurde mit **8** ein neuer hochaktiver Ethenpolymerisations-Katalysator präsentiert.



**Abbildung 3:** **6-8:**<sup>[24,25,27a]</sup> Zweite Generation der von STEPHAN und Mitarbeitern entwickelten Polymerisationskatalysatoren mit Phosphoraniminato-Liganden; **9 + 10:** Nachahmung der Struktur motive von *ansa*-Metallocenen und CGCs.<sup>[29,31]</sup>

Die Komplextypen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiX}_2(\text{NPR}_3)]$  und  $[\text{TiX}_2(\text{NPR}_3)_2]$ , die beide hochaktive Präkatalysatoren für die Polymerisationskatalyse darstellen, imitieren aufgrund der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Phosphoraniminato-Liganden das Strukturmotiv von Metallocen-Derivaten. Eine Weiterentwicklung dieser Systeme zielte in die Richtung *ansa*-Metallocene strukturell nachzuahmen, indem zwei Phosphoraniminato-Funktionen über eine *ansa*-Funktion miteinander verlinkt wurden. Dieser Komplextyp wurde mit der Synthese der Verbindung **9** realisiert.<sup>[29]</sup> Die Verbindung zeigt gegenüber ihrer Stammverbindung  $[\text{TiMe}_2(\text{NP}t\text{Bu}_3)_2]$  einen etwas kleineren Bisswinkel und eine stärkere Abweichung von der Linearisierung für den N-P-Ti-Winkel, was charakteristisch für eine gewisse Spannung im Molekül ist. Die mit diesem Katalysator erzielten Polymerisationsergebnisse waren allerdings mit 830 g/mol·h·bar im Vergleich zu den „Metallocen-Analoga“ **2** und vor allem **5** nur als mäßig zu bezeichnen. Daneben wurden noch bidentate Phosphinimid-Komplexe mit *m*-Xylyl-Linker dargestellt, die allerdings nochmals deutlich verminderte Aktivitäten zeigen, was auf die Acidität der benzylichen Protonen zurückgeführt wurde.<sup>[29]</sup>

Bimetallische Cp-Phosphoraniminato-Komplexe vom Typ  $[\text{CpTiCl}_2\text{NPR}_2\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{R}_2\text{PNCl}_2\text{TiCp}]$  wurden dargestellt, um den Einfluss des kooperativen Effektes zwischen den beiden Metallzentren auf die Polydispersität zu untersuchen.<sup>[30]</sup> Allerdings wurde eine breite, bimodale Molekulargewichtsverteilung gefunden, was auf Katalysatorzersetzung bei der Aktivierung zurückgeführt wurde.

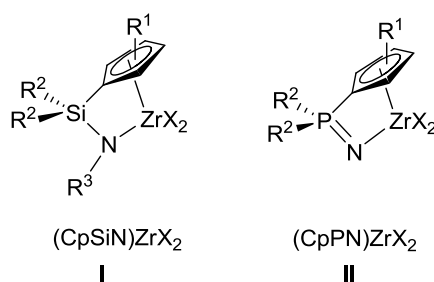
Als große Herausforderung stellte sich die Synthese von Liganden heraus, in denen eine Cp-Einheit und ein Phosphoraniminato-Ligand miteinander verlinkt sind. Zielsetzung dabei ist die Bildung von CG-artigen Komplexen oder zumindest die Möglichkeit der Nutzung planarer Chiralitätselemente für potentielle stereoselektive Polymerisationen von  $\alpha$ -Olefinen.

Durch Ringschlussmetathese gelang die Darstellung der Verbindung **10**, die bezüglich der Aktivität in der Ethenpolymerisation deutlich aktiver ist als die analoge Verbindung **2** ohne Verlinkung.<sup>[31]</sup> Mit der langen Brückenfunktion gehört dieser Komplex allerdings formal nicht der Klasse der CGCs an.

Zum Abschluss sei an dieser Stelle erwähnt, dass inspiriert durch die Arbeiten auf dem Gebiet der Phosphoraniminato-Komplexe neue Katalysatorsysteme entwickelt wurden, die die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Phosphoraniminato-Liganden nachahmen. Zu nennen sind hier zunächst, die von HESSEN *et al.*<sup>[32]</sup> entwickelten monoanionischen Imidazolidin-2-iminate (Strukturmotiv ( $\text{N}=\text{C}^+(\text{NR}_2)_2$ )), die als Liganden für Komplexe des Typs  $[\text{CpTiCl}_2\text{L}]$  eingesetzt wurden. Später wurde das Konzept von TAMM *et al.* adaptiert und hinsichtlich besserer Elektronendonoreigenschaften optimiert (Imidazolin-2-iminato-Komplexe).<sup>[33]</sup> Viele weitere Halbsandwich-Komplexe des Typs  $[\text{CpTiX}_2\text{Y}]$  ( $\text{Y}$  = Aryloxo-, Iminato-, Guanidinato- etc.) werden als aussichtsreiche Kandidaten für die maßgeschneiderte Synthese neuer Polymere *via* Copolymerisationsreaktionen behandelt.<sup>[34]</sup>

## 2 Konzept

2004 wurden von BOURISSOU *et al.*<sup>[35]</sup> im Rahmen einer DFT-Studie neutrale und kationische Cp-Phosphoraniminato-Komplexe **II** untersucht (Abbildung 4). Dabei wurde gezeigt, dass solche Komplexe einen sehr hohen strukturellen und elektronischen Verwandtschaftsgrad zu den CpSiN-Systemen **I** aufweisen. Letzteres geht aus der NBO-Analyse<sup>[36]</sup> (Tabelle 3) hervor. Insbesondere die für die LEWIS-Acidität des Komplexes relevante am Zentralmetall lokalisierte, positive Ladung zeigt in der kationischen Spezies mit +1.45 (CpPN) gegenüber +1.52 (CpSiN) erstaunliche Parallelen.



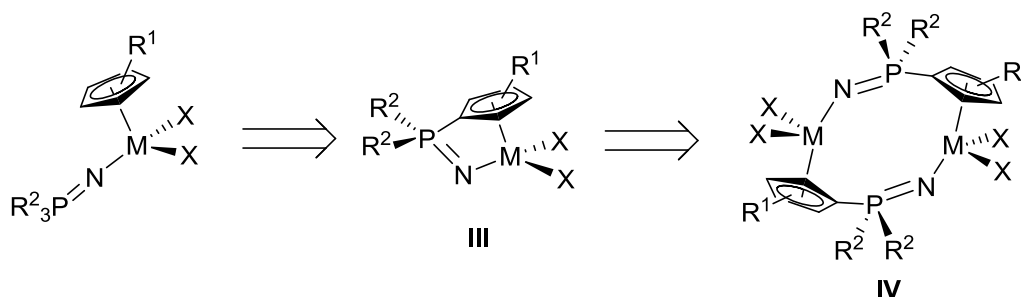
**Abbildung 4:** Strukturmotiv des klassischen CGCs mit CpSiN-Liganden **I** im Vergleich mit dem strukturell verwandten phosphinimido-basierten CpPN-Komplex **II**.

Die negativen Ladungen sind gegenüber dem CpSiN-System etwas stärker am Stickstoffatom lokalisiert. Strukturell wurden vor allem für die kationischen Spezies sehr ähnliche Zr-N-Bindungsabstände ( $2.005 \text{ \AA}$  (CpSiN) gegenüber  $1.944 \text{ \AA}$  (CpPN)) sowie vergleichbare Bisswinkel  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-N}$  ( $99.6^\circ$  (CpSiN) gegenüber  $99.7^\circ$  (CpPN)) gefunden. Insgesamt zieht die Arbeitsgruppe um BOURISSOU den Schluss, dass CGCs mit Phosphinimido-Seitenarm sehr interessante Alternativen zu den CpSiN-Katalysatoren sein könnten.

**Tabelle 3: links:** NBO-Ladungen für die Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiH}_2\text{NH})\text{ZrCl}_2]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2\text{N})\text{ZrCl}_2]$  sowie ihre kationischen Analoga; **rechts:** Zr-N-Bindungsabstände und  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Zr-N}$ -Bisswinkel.

Komplex	ZrCl <sub>n</sub>	N(H)	P/SiH <sub>2</sub>	Cp	Zr-N / Å	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Zr-N / °
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiH}_2\text{NH})\text{ZrCl}_2]$	+0.74	-0.97	+1.04	-0.81	2.084	98.6
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiH}_2\text{NH})\text{ZrCl}]^+$	+1.52	-0.92	+1.12	-0.72	2.005	99.6
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2\text{N})\text{ZrCl}_2]$	+0.68	-1.30	+1.35	-0.73	2.000	100.8
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2\text{N})\text{ZrCl}]^+$	+1.45	-1.25	+1.44	-0.64	1.944	99.7

Die Darstellung von Phosphoraniminato-Komplexen der 4. Gruppe mit einer kurzen *ansa*-Brücke zu einer verlinkten Cp-Funktion **III**, gelang bisher nicht und wäre eine naheliegende, strukturelle Weiterentwicklung der bisher von STEPHAN und Mitarbeitern eruierten Komplexklasse.



**Schema 2:** Konzept der chelatisierenden Cp-Phosphoraniminato-Komplexe (M = Ti, Zr).

Es kann davon ausgegangen werden, dass das Stickstoffatom in Komplexen des Typs **III**  $\text{sp}^2$ -hybridisiert ist, da eine  $\text{sp}$ -Hybridisierung unter Beibehaltung der chelatartigen Koordination geometrisch nicht möglich ist. Infolge dessen sollte in Anbetracht der hohen negativen Ladungsdichte am Stickstoffatom, welche nicht mit dem Metallzentrum wechselwirken kann, eine Dimerisierung zur Spezies **IV** in Betracht gezogen werden. Eine Aggregation zu dimeren Einheiten wird auch bei der strukturell verwandten Klasse der CpSiO-Titan- und Zirkonium-Komplexe gefunden.<sup>[37]</sup>

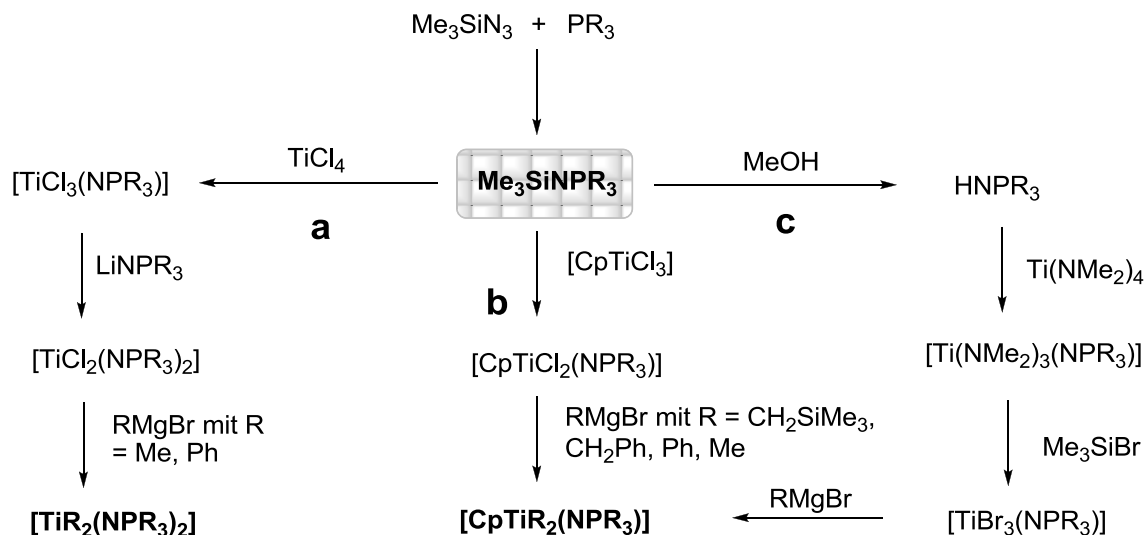
### 3 Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Titans

#### 3.1 Gängige Syntheserouten

Die in den folgenden Synthesemethoden beschriebenen Möglichkeiten zur Darstellung von Bisphosphoraniminato- und Cp-Phosphoraniminato-Komplexen wurden allesamt bereits von der Arbeitsgruppe um STEPHAN erfolgreich in der Synthese der entsprechenden Komplexe eingesetzt.

Der erste Schritt ist die P-N-Bindungsknüpfung durch eine STAUDINGER-Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  mit Phosphin-Derivaten. Das dabei entstehende Phosphazen ist der Schlüsselbaustein zur Darstellung von Phosphoraniminato-Komplexen. Durch Umsetzung mit  $\text{TiCl}_4$  wird unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung ein monosubstituierter Phosphoraniminato-Komplex

gebildet (Route **a**). Durch Salzmetathese gelingt der selektive Austausch eines Chloridions gegen einen weiteren Phosphoraniminato-Liganden. Bisphosphoraniminato-Komplexe des Typs  $[\text{TiCl}_2(\text{NPR}_3)_2]$  können durch Umsetzung mit GRIGNARD-Reagenzien in verschiedene Alkyl-Derivate überführt werden.

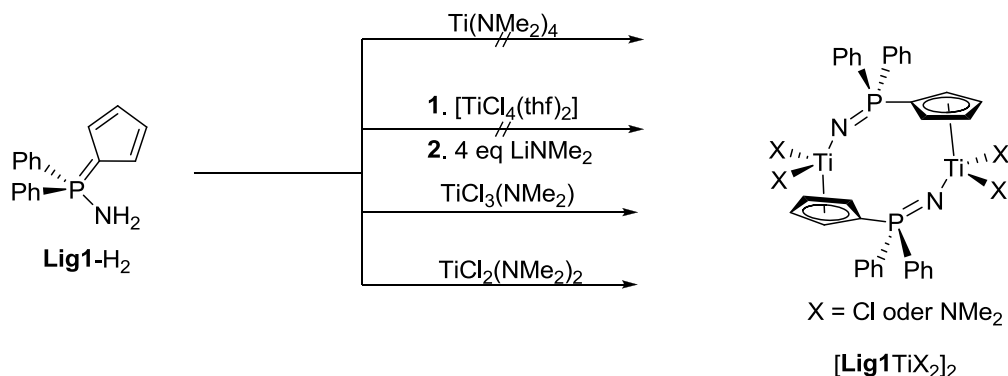


**Schema 3:** Verschiedene Syntheserouten zu Bisphosphoraniminato- und Cp-Phosphoraniminato-Komplexen.

Über Route **b** gelingt die Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Komplexen. Der 1. Schritt ist ebenfalls die Abspaltung der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Gruppe. Anschließend können durch Umsetzung mit GRIGNARD-Reagenzien verschiedene Alkyl- und Aryl-Derivate hergestellt werden. Zur Darstellung von Verbindungen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiMe}_2(\text{NPR}_3)]$  wurde statt  $\text{MeMgBr}$  auch in einigen Fällen  $\text{MeLi}$  verwendet. Bei der alternativen Syntheseroute **c** wird zunächst die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe durch Umsetzung mit  $\text{MeOH}$  als Silylmethylether abgespalten. Anschließend erfolgt der Aufbau des Komplexsystems *via* Amineliminierung durch Umsetzung mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ . Die dabei entstehende Amido-Spezies des Typs  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3(\text{NPR}_3)]$  kann durch Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  in die entsprechenden Bromide überführt werden, von denen ausgehend wiederum der Zugang zu Alkyl-Derivaten möglich ist.

### 3.2 Darstellung *via* Amineliminierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Substanzklasse der *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphorane systematisch erschlossen. Diese Ligandpräkursoren sollten ideale Eduktbausteine für Komplexsynthesen zu verlinkten Cyclopentadienyl-Phosphoraniminato-Komplexen der 4. Gruppe darstellen. Die Route *via* Amineliminierung ist die naheliegendste Variante, da diese in der CpPN-Chemie mit neutralen Iminophosphoranen mit Abstand die selektivsten Reaktionsabläufe gewährleistet hat. Die Etablierung einer funktionstüchtigen Syntheseroute wurde anhand von **Lig1**- $\text{H}_2$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NH}_2$ ) eruiert (Schema 4), da die Synthesen auf einer zweifachen Deprotonierung des Liganden beruhen und **Lig1**- $\text{H}_2$  im Vergleich zu **Lig2**- $\text{H}_2$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NH}_2$ ) und **Lig3**- $\text{H}_2$  ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{NH}_2$ ) deutlich acider ist.

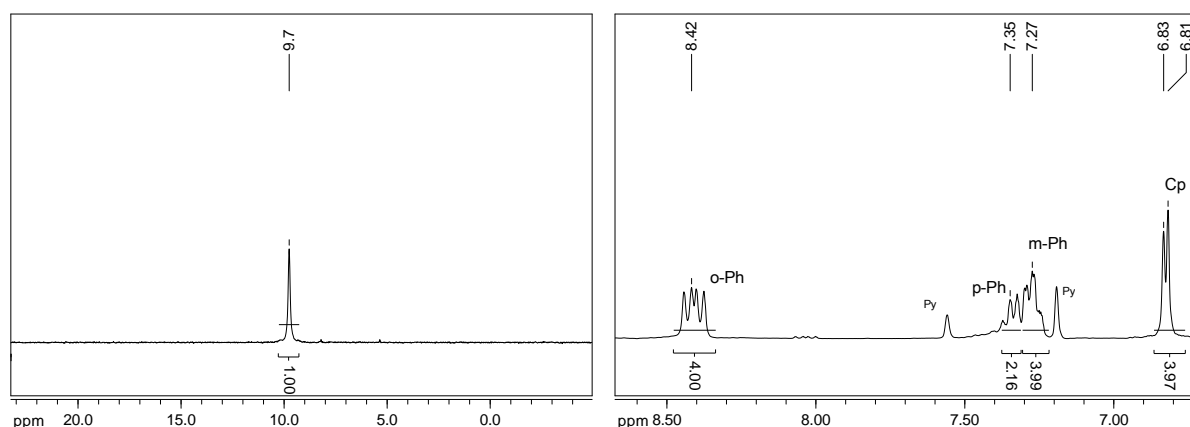


**Schema 4:** Versuche zur Darstellung von verlinkten Cp-Phosphoraniminato-Verbindungen.

Die klassische Amineliminierung *via* Umsetzung mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  wurde in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt und führte nach 16-stündigem Rühren bei RT zu einem vollständigen, aber sehr unselektiven Umsatz des Liganden. So wurden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung 10 Signale detektiert, wobei das Hauptsignal bei  $\delta_{\text{P}} = 9.1$  ppm (THF) nur einen Integralanteil von 23% ausmachte. Aufgrund des unselektiven Reaktionsverlaufs wurde als alternative Route der Ligand zunächst *via* Umsetzung mit  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  an ein Titanzentrum präkoordiniert. Dieser erste Reaktionsschritt verlief in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  sehr selektiv. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde ein neues Signal bei 28.2 ppm (THF) gefunden, was dem Präkoordinationsprodukt zugeschrieben wurde. Die Präkoordination sollte zu einer Acidifizierung des Liganden führen und zusätzlich eine Komplexbildung in Folge eines Templateffektes begünstigen. Allerdings wurde, nach Zugabe von 4 eq  $\text{LiNMe}_2$ , wobei das Lithiumdimethylamid sowohl als Nukleophil als auch als Base fungieren sollte, gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse erneut eine sehr unselektive Reaktion festgestellt (8 neue Signale, max. Integralanteil 22% bei  $\delta_{\text{P}} = -10.3$  ppm).

Die potentiellen Reaktionsprodukte dieser beiden Umsetzungen könnten den entscheidenden Nachteil einer zu hohen Elektronendichte am Metallzentrum besitzen, was zu einer instabilen Koordinationssphäre infolge elektronischer Übersättigung führt. Eine Lösungsstrategie besteht in der Umsetzung mit gemischtsubstituierten Titanspezies der allgemeinen Formel  $\text{TiCl}_x(\text{NMe}_2)_{4-x}$  (mit  $x = 1-4$ ). Als Reaktant wurde zunächst das in der Darstellung von Cyclopentadienylphosphazenen etablierte Reagenz  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  verwendet, welches erwiesenermaßen über eine besonders hohe kinetische Basizität verfügt. Die Synthesestrategie beruht auf einer primären Deprotonierung des Liganden, gefolgt von Präkoordination und anschließender HCl-Eliminierung durch die im ersten Schritt *in situ* gebildete Base  $\text{HNMe}_2$ . Die Reaktion wurde in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach 16 h Rühren bei RT hatte sich ein gelber Feststoff gebildet, welcher nach der Aufarbeitung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Hauptsignal mit 90% Integralanteil bei 9.7 ppm ( $d^5\text{-Py}$ ) aufwies. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden starke Hinweise auf die Bildung der Verbindung  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N})\text{TiCl}_2]$  gefunden. Aufgrund der für eine Elementaranalyse unzureichenden Reinheit, konnte die Verbindung allerdings zunächst nicht vollständig charakterisiert werden. Motiviert durch den selektiven Reaktionsverlauf wurde der alternative Titanpräkursor  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  in Betracht gezogen, der gleich zwei sehr basische Reaktivfunktionen besitzt und damit der HCl-Abspaltung noch mehr Triebkraft verleihen sollte. Die Reaktion wurde in THF bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei

erneut ein gelber Feststoff ausgefallen war, welcher durch Filtration abgetrennt, getrocknet und schließlich charakterisiert wurde. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes (Abbildung 5, links) wurde ein Signal bei 9.7 ppm gefunden, was bestätigt, dass es sich um das gleiche Reaktionsprodukt handelt wie das bei der Umsetzung von **Lig1**-H<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) mit TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>) erhaltene. Das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5 (rechts) abgebildet und bestätigt neben der sehr guten Elementaranalyse (Tabelle 4) die hohe Reinheit des Produktes [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>].



**Abbildung 5:** links:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz, d<sup>5</sup>-Py) von [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; rechts:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.1 MHz, d<sup>5</sup>-Py) von [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>].

Der wohl interessanteste Aspekt der Analytik spiegelt sich in dem Erhalt eines Moleküliions bei der massenspektrometrischen Analyse wieder. Trotz der bei der EI-MS-Methode angewandten extremen Bedingungen, wurde ein Moleküliion bei  $m/z = 764$  mit ausreichender Intensität (55%) für eine Hochauflösung erhalten, die eindeutig das Vorliegen eines Dimers aufzeigt. Damit bestätigte sich die Vermutung, dass der dianionische CpPN-Ligand (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N)<sup>2-</sup> in Komplexen mit Übergangsmetallen der 4. Gruppe als verbrückender Ligand fungiert (Schema 4).

**Tabelle 4:** Analytische Daten der Verbindungen [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [**Lig2**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [**Lig3**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

	[ <b>Lig1</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[ <b>Lig2</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[ <b>Lig3</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
$^{31}\text{P}$ -NMR	9.7 <sup>2</sup>	9.7 <sup>3</sup>	-2.0/-2.1
EI-MS	M <sup>+</sup>	/ <sup>4</sup>	M <sup>+</sup>
CHN			
C/H/N-ber.	53.4/3.7/3.7	32.6/3.9/5.4	47.6/5.1/3.2
C/H/N-gef.	52.8/3.9/3.8	34.4/4.6/5.6	48.9/5.8/3.2
Cl-Best.			
Cl-ber.	18.6	27.5	
Cl-gef.	18.0	26.0	/ <sup>5</sup>

<sup>2</sup> = NMR-Lösungsmittel = d<sup>5</sup>-Py; <sup>3</sup> = NMR-Lösungsmittel = d<sup>6</sup>-DMSO; <sup>4</sup> = kein Molekülionenpeak gefunden; <sup>5</sup> = Chloridbestimmung wurde nicht durchgeführt [**Lig1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N, **Lig2** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, **Lig3** = (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>/tBuPPh<sub>2</sub>N)].

Die erfolgreiche Syntheseroute wurde auch auf die Umsetzung mit dem Liganden **Lig2**-H<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) angewandt. Bei der Reaktion fiel ebenfalls aus der THF-Lösung ein gelber Niederschlag aus, welcher nach der Aufarbeitung eindeutig, gemäß elementaranalytischer Analyse (Tabelle 4), als die gewünschte Zielverbindung charakterisiert werden konnte. Die

Verbindung [**Lig2**TiCl<sub>2</sub>] (Abbildung 6) ist im Gegensatz zu [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Schema 4), selbst in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie THF und Pyridin, unlöslich. Im EI-MS wurde weder ein Molekionenpeak für dimere noch für monomere Molekülfragmente gefunden. Auf Basis dieser physikalischen Eigenschaften wird die Hypothese aufgestellt, dass die Verbindung höchstwahrscheinlich als Feststoff in polymerer Form mit intermolekularer Koordination der Phosphazen-Funktionalität vorliegt (Abbildung 6). Ähnliche Struktur motive sind für Cp-Verbindungen mit verlinkter *N*-Donorfunktionalität schon häufiger beobachtet worden.<sup>[38]</sup>

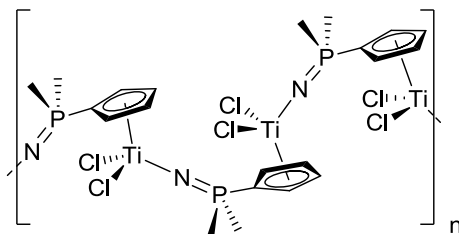
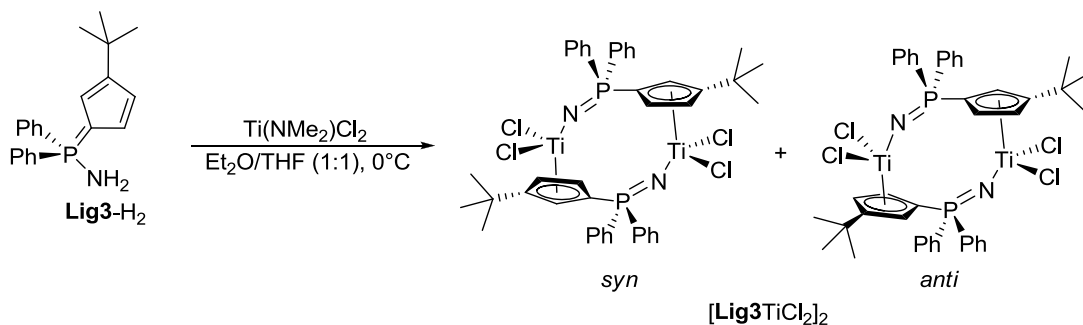


Abbildung 6: Angenommene Molekülstruktur von [**Lig2**TiCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Einzig in DMSO ist die Substanz löslich, wobei allerdings das Auftreten von drei Signalen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei  $\delta_P = 9.7$  (71%), 12.5 (15%) und 25.5 (14%) ppm (d<sup>6</sup>-DMSO) auf eine partiell stattfindende chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel zurückgeführt wird.<sup>[39]</sup>

Bei der analogen Umsetzung mit **Lig3**-H<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>tBuPPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) wurde ein Et<sub>2</sub>O/THF-Gemisch als Lösungsmittel verwendet, um das Ausfällen der Zielverbindung aus der Reaktionslösung zu ermöglichen. Das gewünschte Produkt [**Lig3**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Schema 5) konnte hochrein isoliert und eindeutig als Dimer charakterisiert werden. Zum Einen wird für die Verbindung ein Molekionenpeak, inklusive Hochauflösung, bei  $m/z = 875$  (57%) gefunden. Dieses Masse/Ladungsverhältnis kann eindeutig einer dimeren Struktur zugesprochen werden.

Zum Zweiten werden im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zwei gleich intensive Signale bei  $\delta_P = -2.0$  und  $-2.1$  ppm (Tabelle 4) sowie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei vollständige Signalsätze für zwei voneinander unabhängige Ligandeneinheiten detektiert. Dies ist plausibel, wenn berücksichtigt wird, dass bei der Dimerbildung in gleichen Anteilen zwei Diastereomere anfallen, welche sich in der relativen Orientierung der *tert*-Butyl-Gruppe an der Cp-Einheit (*anti*- oder *syn*) unterscheiden (Schema 5).

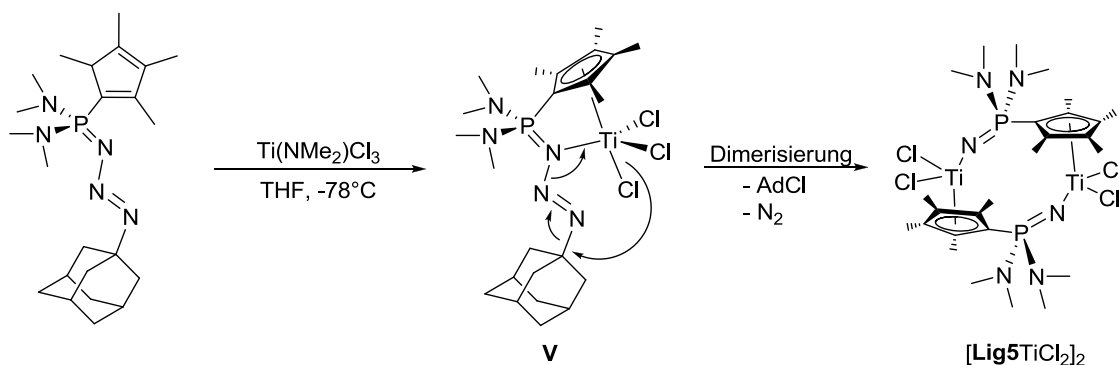


Schema 5: Bildung zweier Diastereomere (bezüglich der Stellung der Cp-gebundenen *tert*-Butylgruppen) bei der Reaktion von **Lig3**-H<sub>2</sub> mit TiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.



### 3.3 Neue Syntheseroute über den Zerfall von Cp-phosphaziden

Eine neue Syntheseroute zur Darstellung von verlinkten Cp-Phosphoraniminato-Titan-Komplexen wurde zufällig bei der versuchten Darstellung von Cp-Phosphazido-Komplexen des Titans gefunden. Dabei wurde  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$  in THF bei  $-78^\circ C$  mit dem Titanpräkursor  $TiCl_3(NMe_2)$  umgesetzt. Bei der Reaktionskontrolle *via*  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie wurde zwar ein relativ unselektiver Reaktionsverlauf festgestellt (7 Signale, Hauptsignal bei  $\delta_P = 3.1$  ppm (46%)), jedoch gelang es aus THF-Lösung bei  $-30^\circ C$  selektiv einen gelben, kristallinen Feststoff auszufällen, dessen chemische Verschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum mit  $\delta_P = 1.8$  ppm ( $CD_2Cl_2$ ) der bei der Reaktion entstandenen Hauptspezies zugeordnet werden konnte. Die elementaranalytische und NMR-spektroskopische Analyse der Verbindung zeigte eindeutig, dass sowohl der Adamantylrest als auch Stickstoff abgespalten worden waren, was in der Folge, zur Ausbildung eines Cp-Phosphoraniminato-Titan-Komplexes  $[Lig5TiCl_2]_2$  geführt hatte (Schema 6). Für die  $NMe_2$ -Gruppe wurde im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei 2.68 ppm und im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei 37.8 ppm ( $^2J_{CP} = 4.7$  Hz) gefunden. Die Signale für den Cp-Ring wurden im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bei 108.3 ppm ( $^2J_{CP} = 168.7$  Hz), 130.7 ppm ( $^{2/3}J_{CP} = 12.0$  Hz) und 132.3 ppm ( $^{2/3}J_{CP} = 12.9$  Hz) detektiert. Die eindeutige Charakterisierung eines Dimers gelang erneut über massenspektrometrische Methoden. So wurde im EI-MS ein Molekülionenpeak bei  $m/z = 743$  (40.8%) gefunden, welcher exakt mit der prognostizierten dimeren Struktur übereinstimmt. Dieser Befund wurde mittels APCI-MS durch einen  $[M^+ - Cl]$ -Peak bei  $m/z = 707.1$  inklusive Hochauflösung bestätigt.



**Schema 6:** Bildung von  $[Lig5TiCl_2]_2$  bei der Umsetzung von **L11-H** mit  $TiCl_3NMe_2$ .

Es wird postuliert, dass die Bildung von  $[Lig5TiCl_2]_2$  auf den in Schema 6 verkürzt dargestellten Mechanismus zurückzuführen ist. Zunächst wird der Ligand deprotoniert und es bildet sich unter Koordination an das Titanzentrum die Cp-Phosphazido-Spezies **V**. Die hohe LEWIS-Acidität des Titanzentrums bewirkt eine Polarisierung der Bindung zwischen dem  $\alpha$ - und dem  $\beta$ -Stickstoffatom in deren Folge diese Bindung heterolytisch gespalten, ein Molekül Stickstoff eliminiert und schließlich ein Chloridion auf den Adamantylrest übertragen wird. Denkbar wäre auch, dass wie in dem postulierten Mechanismus aus Schema 20 (Abschnitt Ligandensynthese, Kapitel 5.2.1) beim Zerfallsprozess der Phosphazido-Spezies zunächst ein Adamantyl-Kation entsteht, welches dann Folgereaktionen wie z. B. eine THF-Polymerisation einleitet. Das Chloridion könnte zudem von einer anderen Titan-Spezies

unter Bildung eines *at*-Komplexes gebunden werden. Die Mechanismen aus Schema 20 (Abschnitt Ligandensynthese, Kapitel 5.2.1) und der hier vorgestellte unterscheiden sich prinzipiell nur darin, dass in ersterem ein H-Atom und in letzterem ein Titanion an das  $\alpha$ -Stickstoffatom gebunden ist. Im Kapitel 2.3.4 (Abschnitt Phosphoniumverbrückte Heteroallylsysteme) wird darüber berichtet, dass Phosphazido-Metall-Komplexe häufig alternative Zerfallsmechanismen zur klassischen STAUDINGER-Reaktion aufweisen, die jedoch i. d. R. unselektiv verlaufen. Auch der Zerfall der Cp-Phosphazido-Titanspezies **V** verläuft nicht hochselektiv. Im Reaktionsgemisch wurde gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse für das Signal, welches später dem Komplex [**Lig5**TiCl<sub>2</sub>] zugeordnet werden konnte, nur ein Integralanteil von ca. 46% gefunden. Die Isolierung gelang auf Basis der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in kaltem THF. Der Zerfallsweg der Verbindung **V** wurde nicht weiter untersucht. Eine Sublimation von AdCl aus dem eingeeengten Reaktionsgemisch könnte wichtige Hinweise liefern, die den in Schema 6 gezeigten Mechanismus stützen.

Von der Verbindung [**Lig5**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ([{C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NAd}TiCl<sub>2</sub>]) gelang es erstmalig einen repräsentativen Vertreter dieser neuen Substanzklasse der verlinkten Cp-Phosphoraniminato-Titan-Komplexe kristallographisch zu charakterisieren. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus THF bei RT erhalten. Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/a mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zwei Hälften je einer dimeren Baugruppe bilden die asymmetrische Einheit, so dass sich in der Elementarzelle jeweils zwei Dimere mit etwas veränderten Bindungsparametern befinden. In Tabelle 5 sind für beide Moleküle relevante Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Eine Darstellung der Molekülstruktur findet sich in Abbildung 7.

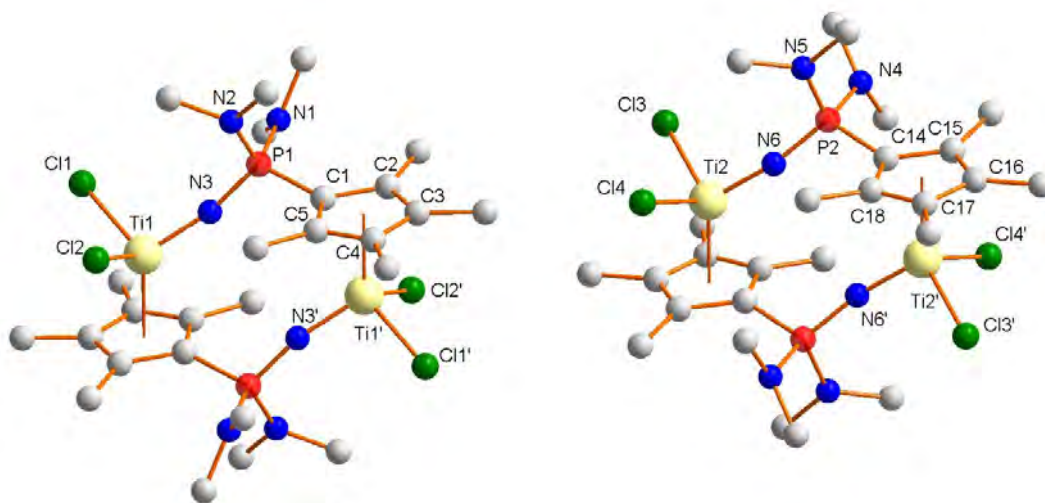


Abbildung 7: Molekülstruktur von [**Lig5**TiCl<sub>2</sub>].

Das Koordinationspolyeder um das Titanatom ist jeweils als verzerrt tetraedrisch zu bezeichnen, wobei die Winkel unter Beteiligung des Cp-Rings alle etwas größer als der ideale Tetraederwinkel sind ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Ti-X}) = 110.2\text{-}125.0^\circ$ ). Demzufolge sind die anderen Winkel an den beiden Titanzentren zwischen dem Stickstoffatom N3 bzw. N6 und den Chloridionen Cl1-Cl4 kleiner als der ideale Tetraederwinkel ( $100.3(5)\text{-}102.8(1)^\circ$ ). Der CpPN-Ligand fungiert als verbrückendes Element zwischen jeweils zwei Titanzentren, mit

$\eta^5$ -Koordination des Cp-Rings und  $\eta^1$ -Koordination der Phosphoraniminato-Einheit. Die  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit ergibt sich eindeutig aus den vergleichbaren Abständen der verschiedenen Kohlenstoffatome des Cp-Rings zu den Titanzentren (2.333(5)-2.481(5) Å). Die Abstände der Titanatome zum Zentroid der Cp-Einheit betragen  $d(\text{Ti-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 2.090$  bzw. 2.091 Å und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie in ähnlichen Komplexen in denen die Cp-Einheit als unabhängiger, monoanionischer Ligand fungiert (z. B. 2.037 Å in  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{TiCl}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]$ ).<sup>[40]</sup> Die Bindungsabstände  $d(\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}\text{-P})$  liegen mit 1.775(6) und 1.767(6) Å in dem üblichen Bereich, der für CpPN-Komplexe mit monoanionischen CpPN-Liganden gefunden wird (z. B.  $d(\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}\text{-P}) = 1.774(4)$  Å in  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ).<sup>[41]</sup> Die Titan-Chlor- ( $d(\text{Ti-Cl}) = 2.296(1)$ -2.310(1) Å) sowie Phosphor-Stickstoffabstände ( $d(\text{P-N}) = 1.585(4)$ -1.593(4) Å) liegen gleichauf mit den betreffenden Längen in der unverbrückten Referenzverbindung  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}]$  ( $d(\text{Ti-Cl}) = 2.310(1)$  bzw. 2.323(2) Å;  $d(\text{P-N}) = 1.589(3)$  Å).<sup>[22]</sup> Die P-N-Bindung hat demzufolge signifikanten Doppelbindungsanteil, ist aber beispielsweise im Vergleich zu der Verbindung  $t\text{BuN=PPh}_3$  mit  $d(\text{P-N}) = 1.543(2)$  Å<sup>[42]</sup> etwas elongiert, was ein erster Hinweis auf signifikante  $\pi$ -Anteile in der Bindung des Stickstoffatoms zum Titanzentrum darstellt. Diese naheliegende Hypothese bestätigt sich bei Betrachtung der Ti-N-Abstände, die mit jeweils 1.773(4) Å sogar marginal kürzer sind als in  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}]$  mit ( $d(\text{Ti-N}) = 1.788(3)$  Å).<sup>[22]</sup>

**Tabelle 5:** Relevante Bindungslängen in Å und -winkel in ° der Verbindung [**Lig5**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

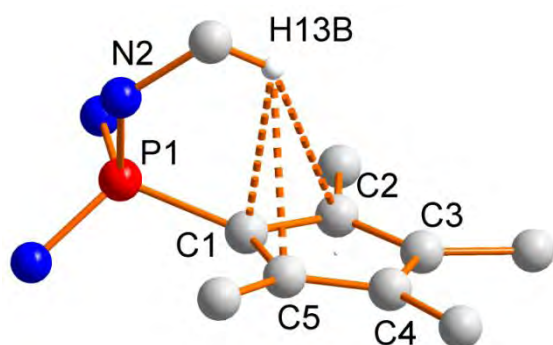
	Molekül 1		Molekül 2
Ti1-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.090	Ti2-Cp <sub>(zentroid)</sub>	2.091
Ti1-N3	1.773(4)	Ti2-N6	1.773(4)
P1-Cl1	1.775(6)	P2-C6	1.767(6)
P1-N3	1.585(4)	P2-N6	1.593(4)
Ti1-Cl1	2.309(2)	Ti2-Cl3	2.303(2)
Ti1-Cl2	2.296(1)	Ti2-Cl4	2.310(1)
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-Cl1	110.2	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti2-Cl3	111.1
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-Cl2	114.7	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-Cl4	112.7
Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N3	123.4	Cp <sub>(zentroid)</sub> -Ti1-N6	125.0
Cl1-Ti1-N3	102.5(1)	Cl3-Ti1-N3	101.9(1)
Cl2-Ti1-N3	102.6(1)	Cl4-Ti1-N3	102.8(1)
P1-N3-Ti1	166.7(2)	P2-N6-Ti1	169.0(2)
C1-P1-N3	113.9(2)	C6-P2-N6	113.1(2)
N1-P1-N3	108.4(2)	N4-P2-N6	114.4(2)
N2-P1-N3	111.2(2)	N5-P2-N6	110.7(1)
C1-P1-N1	112.4(2)	C6-P2-N4	107.5(2)
C1-P1-N2	101.7(2)	C6-P2-N5	104.8(2)
N1-P1-N2	109.2(2)	N4-P2-N5	105.7(2)

Der Titan-Stickstoffabstand ist nur wenig länger als in klassischen Imido-Titanverbindungen wie  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})(\text{py})]$  mit  $d(\text{Ti-N}) = 1.73(1)$  Å<sup>[43]</sup> sowie deutlich kürzer als der betreffende Abstand in Amido-Titan-Komplexen (z. B. 1.914(1) Å in einem klassischen CGC  $[(2\text{-NMe}_2\text{-C}_9\text{H}_5)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{TiCl}_2]$ ).<sup>[44]</sup> Zusammen mit dem hohen Grad der Linearisierung

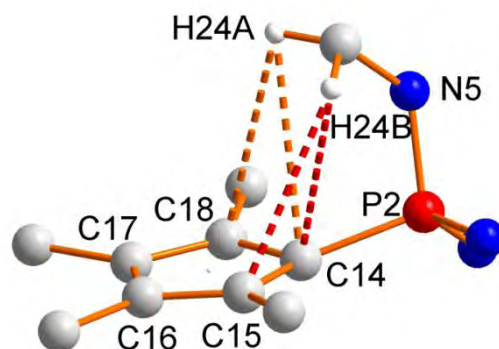
der PNTi-Einheit ( $\angle(\text{P-N-Ti}) = 166.7(2)/169.0(2)^\circ$ ; vergleiche  $\angle(\text{P-N-Ti}) = 163.8(2)^\circ$  in  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}]$ <sup>[22]</sup> kann die Ti-N-Bindung somit nahezu als eine Dreifachbindung betrachtet werden. Der Phosphoraniminato-Ligand fungiert somit als formaler 6-Elektronendonator. Die hohen Elektronendoneigenschaften sind unter anderem auf die phosphorgebundenen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffatome (Winkelsummen  $> 359^\circ$ ) der  $\text{NMe}_2$ -Gruppen zurückzuführen, die über negative Hyperkonjugation in sigifikantem Maße Elektronendichte an das Phosphorzentrum donieren. Dies zeigt sich darin, dass die betreffenden P-N-Abstände mit 1.625(4)-1.6468(3) Å zwischen üblichen Werten für P-N-Einfach- und Doppelbindungen liegen. Die Winkel  $\angle(\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}\text{-P-N}(3/6))$  liegen mit  $113.1(2)$  und  $113.9(2)^\circ$  sogar etwas über dem idealen Tetraederwinkel und zeigen, dass in dem Achtringmotiv (Cp-Einheit wird als ein Ringglied betrachtet) so gut wie keine Winkelspannung auftritt. Zusammen mit den kurzen  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-M-}$  und  $\text{M-N-}$ -Bindungsabständen ergibt sich somit eine sehr stabile Molekülstruktur, was u. a. erklärt, warum sogar mit der harschen EI-MS-Methode Molekülonenpeaks für dimere Cp-Phosphoraniminato-Komplexe erhalten werden.

Die Bisswinkel  $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Ti1-N3/N6})$  liegen mit  $123.4$  und  $125.0^\circ$  sogar etwas höher als in der strukturell sehr naheliegenden unverlinkten Verbindung  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_2\{\text{NP}(\text{NMe}_2)_3\}]$  ( $\angle(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Ti-N}) = 121.6^\circ$ ).<sup>[22]</sup> Eine Molekülstruktur mit größerem Öffnungswinkel in Folge der verbrückend fungierenden Ligandfunktion, wurde somit nicht erhalten.

Die restlichen Winkel um die Phosphoratome liegen mit  $104.8(2)$ - $114.4^\circ$  ebenfalls alle in der Nähe des idealen Tetraederwinkels. Der einzige Winkel, der signifikant vom Tetraederwinkel abweicht ist der Winkel  $\angle(\text{C1-P1-N2})$  in Molekül 1, der mit  $101.7^\circ$  deutlich kleiner ist. Die starke Abweichung vom Tetraederwinkel lässt sich mit einer H-Brückenbindung erklären, die zwischen einer stickstoffgebundenen CH-Gruppe und den Atomen C1/C2 sowie C5 der Cp-Einheit auftreten ( $d(\text{C5}\cdots\text{H13b}) = 2.698(5)$  Å;  $d(\text{C1}\cdots\text{H13b}) = 2.775(2)$  Å;  $d(\text{C2}\cdots\text{H13b}) = 2.915(5)$  Å) (Abbildung 8; links).



Molekül 1



Molekül 2

**Abbildung 8:** links: intramolekulare H-Brücke in Molekül 1 der asymmetrischen Einheit; rechts: intramolekulare H-Brücken in Molekül 2 der asymmetrischen Einheit.

Die Bindungslänge  $d(\text{C2-H13b})$  liegt zwar mit  $2.915(5) \text{ \AA}$  knapp über der Summe der *Van-der-Waals*-Radien für Wasserstoff und Kohlenstoff ( $2.79 \text{ \AA}$ ).<sup>[45]</sup> Wie in 5.2.2 (Abschnitt Ligandensynthese) bereits ausgeführt wurde, können solche Wechselwirkungen zwischen Cp-Einheiten und CH-Bindungen jedoch trotz des großen Abstandes, die oft auch deutlich über der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen, ziemlich stark sein und alle typischen Charakteristika von Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen. Die H-Brücke hat auch Auswirkungen auf die Bindungslängenalternanz der C-C-Bindungen im Cp-Ring. Während die mittlere  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslänge in Molekül 1 mit  $1.42(3) \text{ \AA}$  zwischen einer C-C-Einfach- und Doppelbindung liegt, ist der maximale Bindungslängenunterschied mit  $0.08(1) \text{ \AA}$  deutlich höher als er klassischerweise in CpPN-Ligandensystemen gefunden wird ( $0.04\text{-}0.05 \text{ \AA}$ ).<sup>[46]</sup>

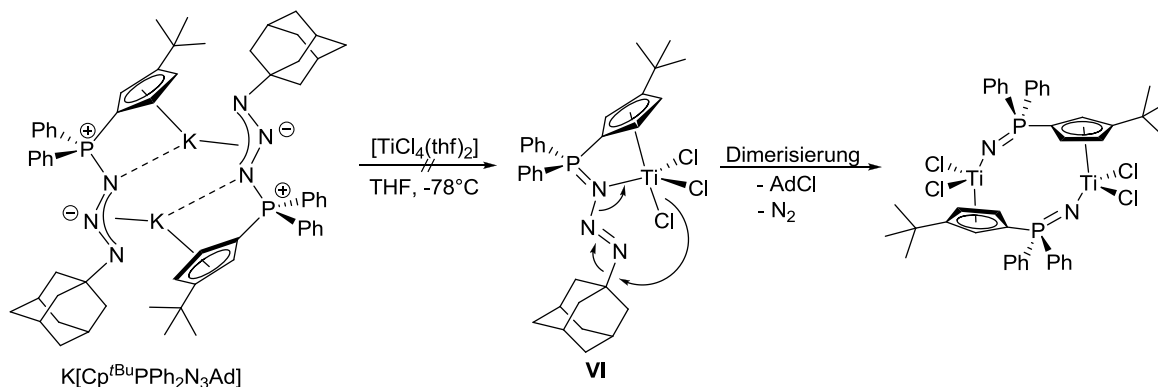
Durch die H-Brücke sind die Bindungslängen C1-C2 sowie C1-C5 deutlich elongiert, während in der Folge die Bindungslängen C2-C3 und C4-C5 signifikant verkürzt sind. Die Beschaffenheit dieser H-Brücke ist auch der Grund warum zwei unterschiedliche Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden werden. In Molekül 2 ist die H-Brückenbindung deutlich schwächer ausgeprägt, sowie auf zwei unterschiedliche H-Atome ausgeweitet (H-Brücke 1:  $d(\text{C14}\cdots\text{H24a}) = 3.081(5) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C18}\cdots\text{H24a}) = 3.154(5) \text{ \AA}$ ; H-Brücke 2:  $d(\text{C14}\cdots\text{H24b}) = 2.799(5) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C15}\cdots\text{H24b}) = 2.990(5) \text{ \AA}$ ). Die insgesamt schwächere H-Brückenwechselwirkung in Molekül 2 wird energetisch kompensiert durch eine deutlich geringere Winkelspannung ( $\angle(\text{C14-P2-N5}) = 104.8(2)^\circ$ ).

**Tabelle 6:** Bindungslängen in den Cp-Einheiten und zwischen C-Atomen der Cp-Einheit und H-Atomen, der jeweiligen NMe-Gruppe.

	Molekül 1		Molekül 2
C1-C2	1.449(7)	C14-C15	1.465(6)
C2-C3	1.384(7)	C15-C16	1.385(7)
C3-C4	1.425(4)	C16-C17	1.432(5)
C4-C5	1.378(8)	C17-C18	1.392(9)
C1-C5	1.462(6)	C14-C18	1.451(5)
C1 $\cdots$ H13b	2.775(2)	C14 $\cdots$ H24a	3.081(5)
C2 $\cdots$ H13b	2.915(5)	C15 $\cdots$ H24a	3.594(5)
C3 $\cdots$ H13b	3.347(5)	C16 $\cdots$ H24a	3.982(5)
C4 $\cdots$ H13b	3.237(5)	C17 $\cdots$ H24a	3.732(5)
C5 $\cdots$ H13b	2.698(5)	C18 $\cdots$ H24a	3.154(5)
Cp <sub>(zentroid)</sub> $\cdots$ H13b	2.693	Cp <sub>(zentroid)</sub> $\cdots$ H24a	3.311
		C14 $\cdots$ H24b	2.799(5)
		C15 $\cdots$ H24b	2.990(5)
		C16 $\cdots$ H24b	3.822(5)
		C17 $\cdots$ H24b	4.103(5)
		C18 $\cdots$ H24b	3.555(5)
		Cp <sub>(zentroid)</sub> $\cdots$ H24b	3.272

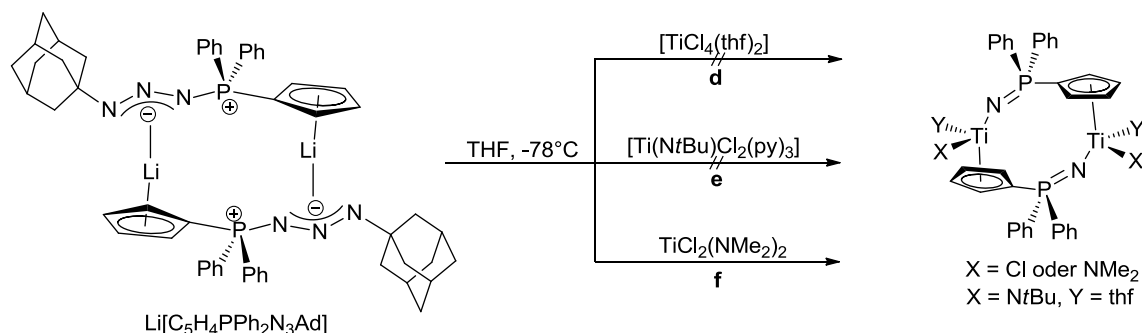
### 3.4 Ausweitung der neuen Syntheseroute

Die neue Syntheseroute zu Cp-Phosphoraniminato-Komplexen wurde anhand der Umsetzung von  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$  mit  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  vorgestellt. Sie basiert offenbar auf der intermediären Bildung eines Cp-Phosphazido-Komplexes, welcher unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung und Abspaltung des  $\gamma$ -N-gebundenen Alkylrestes zu einem Cp-Phosphoraniminato-Komplex zerfällt. Die Darstellung von stabilen neutralen Cp-Phosphaziden ist auf Substrate mit  $\text{NMe}_2$ -Substituenten am Phosphoratom begrenzt. Die gut funktionierende Syntheseroute *via* Umsetzung von  $P\text{-NH}_2$ -Aminophosphoranen mit  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  ist hingegen insofern beschränkt, dass das betreffende  $P\text{-NH}_2$ -Aminophosphoran synthetisch zugänglich sein muss, was bisher nur für un- oder monosubstituierte Cp-Einheiten gelungen ist. Von hohem Wert wäre ein allgemein anwendbares Verfahren, wobei die Substituenten am Phosphoratom und Cp-Ring wahlweise variiert werden können. Wie in Kapitel 2.3 (Abschnitt Phosphoniumverbrückte Heteroallylsysteme) gezeigt wurde, sind Kalium- und Lithium-Cp-Phosphazide über die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion mit großer Variationsbreite zugänglich. Die Umsetzung dieser Eduktbausteine mit geeigneten Titanhalogenid-Präkursoren sollte ebenfalls zur Bildung eines intermediären Cp-Phosphazido-Komplexes führen, welcher dann über den genannten Zerfallsweg den Zugang zu verschiedenen Cp-Phosphoraniminato-Komplexen gewährleisten könnte.



**Schema 7:** Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Komplexen *via* intermediärer Bildung von Cp-Phosphazido-Titan-Komplexen.

In Schema 7 ist ein solches Verfahren am Beispiel der Umsetzung von  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt wird dabei der Cp-Phosphazido-Komplex VI gebildet, der anschließend beim Zerfall zumindest partiell in den dimeren Cp-Phosphoraniminato-Komplex übergehen sollte. Im Experiment zeigte sich für die soeben geschilderte Reaktion in THF ein unselektiver Reaktionsverlauf. Bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktionsmischung wurden Signale bei  $\delta_{\text{P}} = -7.5$  (30%),  $-7.0$  (15%) und  $-6.9$  (55%) ppm (THF) detektiert. Interessant sind die Verschiebungswerte, die exakt in dem zu erwartenden Bereich für Cp-Phosphoraniminato-Komplexe liegen. Zum Vergleich sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.1.2 (Abschnitt Ligandensynthese) verwiesen, in welchem aufgezeigt wurde, dass Cp-Phosphazide übliche Verschiebungswerte von  $> 20$  ppm aufweisen. Um die Reaktion gegebenenfalls etwas selektiver zu gestalten wurde das weniger reaktive Lithiumsalz  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  für diese Syntheseroute verwendet (Schema 8).

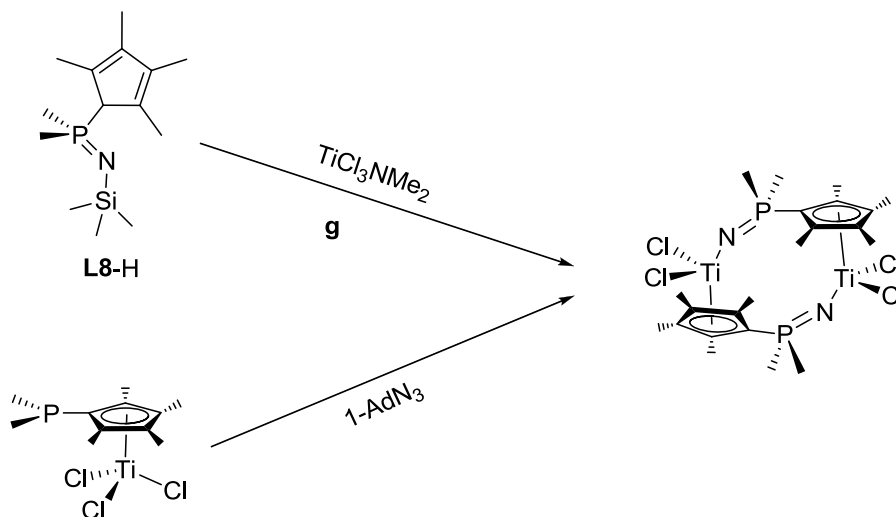


**Schema 8:** Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Komplexen *via* intermediäre Bildung von Cp-Phosphazido-Titan-Komplexen.

Die Umsetzung von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  **d** verlief mit nur minimal höherer Selektivität. So wurde im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein Hauptsignal bei  $\delta_{\text{P}} = -7.6$  (65%) ppm (THF) gefunden. Salzmetathesen verlaufen oft selektiver, wenn die metallenthaltenden Substrate sterisch und elektronisch stärker gesättigt sind. Dieser Methodik folgend wurde als nächstes die Imido-Titan-Spezies  $[\text{Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  als Titan-Präkursor eingesetzt. Bei der Umsetzung **e** unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wurde eine benzollösliche Substanz erhalten, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Hauptsignal bei  $\delta_{\text{P}} = 28.9$  (71%) ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) aufwies. Dem Verschiebungsbereich nach zu urteilen sollte es sich um einen Cp-Phosphazido-Komplex handeln. Aufgrund der Beobachtungen bei der Synthese und dem Zerfall von Cp-Phosphazido-Verbindungen lässt sich folgern, dass die thermische Stabilität sehr stark von der LEWIS-Acidität des Metallzentrums abhängig ist und mit zunehmender Acidität sinkt. Das Produkt der Umsetzung **e** wäre mit einer zusätzlichen Imido-Einheit am Titanzentrum elektronisch deutlich gesättigter als beispielsweise das Produkt der Umsetzung **d**, wodurch der Zerfallsweg zur Bildung einer Cp-Phosphoraniminato-Spezies offensichtlich inhibiert wird.

Als Titan-Präkursor mit gegenüber der Imido-Spezies erhöhter Lewis-Acidität, jedoch gegenüber Titantetrachlorid deutlich höherem sterischen Anspruch wurde  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  für die Salzmetathese eingesetzt. Die Reaktion **f** verlief in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse hochselektiv unter Bildung einer Spezies, die ein Signal bei  $-19.2$  ppm (THF) ergab. Nach der Aufarbeitung wurde die benzollösliche Substanz NMR-spektroskopisch analysiert und konnte eindeutig dem Verbindungstyp  $[\text{Lig1Ti}(\text{NMe}_2)_2]$  (**Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ ) zugeordnet werden. So wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Signale für den Adamantylrest gefunden, wohingegen für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe ein Signal bei 3.04 ppm mit einem Integral von 12 detektiert wurde. Die entsprechende Gruppe zeigte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 49.1 ppm. Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum war sehr stark verbreitert, was auf moleküldynamische Prozesse hindeuten könnte ( $\delta_{\text{P}} = -20.0$  ppm (82%) [daneben viele kleine Signale]). Die Verbindung hatte keine ausreichende Reinheit um elementaranalytisch charakterisiert zu werden. Da diese Reaktion nur im Mikro-Maßstab durchgeführt wurde, waren die Möglichkeiten bezüglich der durchführbaren potentiellen Aufreinigungsmethoden beschränkt. Diese Umsetzung zeigt aber deutlich das synthetische Potential dieser Syntheseroute.

Andere aussichtsreiche Syntheserouten, die aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten, sind die Route *via*  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung **g** (in Schema 9 am Beispiel der Umsetzung von **L8-H** mit  $\text{TiCl}_3\text{NMe}_2$ ) oder die Umsetzung von phosphanylsubstituierten Halbsandwich-Komplexen mit Aziden **h**, wobei in einem Eintopfverfahren die Phosphazido-Gruppe gebildet und anschließend unter  $\text{N}_2$ -Eliminierung zersetzt werden könnte.



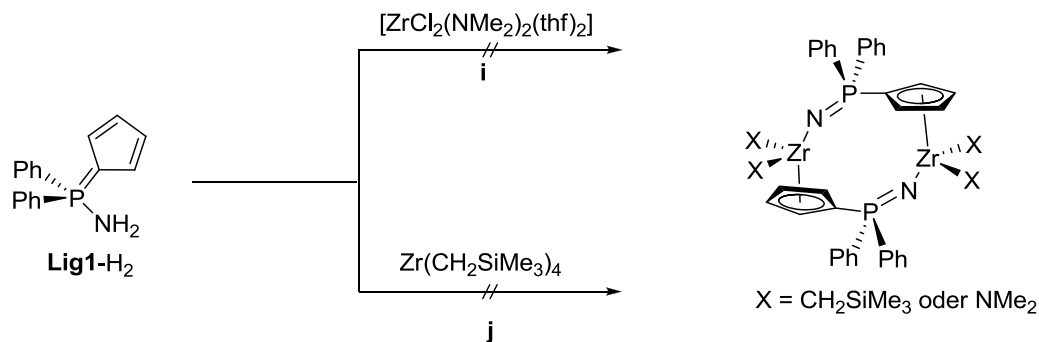
**Schema 9:** Aussichtsreiche Strategien zur Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Komplexen.

## 4 Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Zirkoniums

Es ist literaturbekannt, dass die Darstellung von Phosphoraniminato-Komplexen des Zirkoniums im Vergleich zur Darstellung der entsprechenden Titan-Komplexe sich im Allgemeinen etwas schwieriger gestaltet. So verläuft die klassische Route *via*  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung unselektiv.<sup>[17,18]</sup> Für Salzmetathesereaktionen ausgehend von  $\text{ZrCl}_4$ <sup>[15a]</sup> sowie Umsetzungen mit Tetrabenzylzirkonium<sup>[47]</sup> wurde berichtet, dass keine selektive Monosubstitution möglich war. Die beiden bisher erfolgreich durchgeführten Synthesen basieren auf der Amineliminierung *via* Umsetzung protonierter Phosphinimine(V) mit  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ <sup>[18]</sup> sowie Salzmetathesen mit sterisch und elektronisch „gebändigten“ Halbsandwich-Derivaten  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_3]$ .<sup>[17]</sup> In dieser Arbeit wurden erste Testreaktionen zur Darstellung von Phosphoraniminato-Zirkonium-Komplexen durchgeführt.

In Anlehnung an die erfolgreiche Syntheseroute zu analogen Titan-Komplexen wurde **Lig1-H<sub>2</sub>** ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NH}_2$ ) mit der gemischtsubstituierten Zirkoniumverbindung  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  umgesetzt **i**. Bei der Reaktion war ein weißer Feststoff ausgefallen, der von der überstehenden Lösung durch Filtration abgetrennt wurde. Sowohl die Lösung als auch der ausgefallene Feststoff wurden mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie als Produktgemische identifiziert, wobei in Lösung die Hauptspezies bei 14.0 ppm (63%; THF) und im Feststoff bei 17.9 ppm (48%;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) lag.





**Schema 10:** Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Zirkonium-Komplexen.

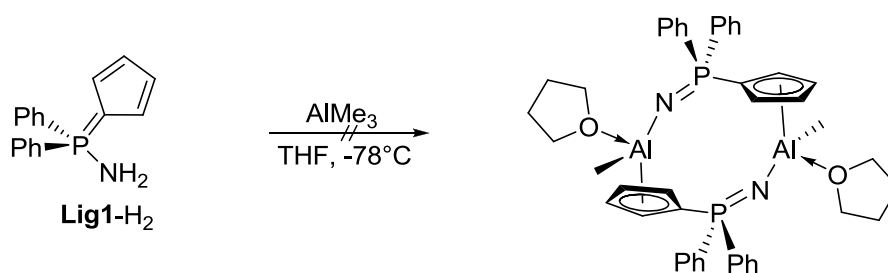
In einer weiteren Testreaktion wurde das homoleptische Zirkoniumalkyl  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit **Lig1-H<sub>2</sub>** umgesetzt **j**. Nach dem Aufwärmen auf RT wurde eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse durchgeführt, die einen sehr unselektiven Reaktionsverlauf indizierte (10 Signale). Mittels Hexan-Extraktion konnte eine Spezies mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = 8.6$  ppm (Hexan) bis zu einem Integralanteil von 67% angereichert werden. Die chemische Verschiebung gibt klare Hinweise darauf, dass es sich dabei um einen Cp-Phosphoraniminato-Komplex handeln könnte.

Die neue Syntheseroute über die Bildung vermeintlich instabiler Cp-Phosphazido-Komplexe eignet sich für Zirkonium eher nicht, da die Stabilität der Zirkonium-Analoga deutlich höher ist (siehe Kapitel 2.5, Abschnitt Phosphoniumverbrückte Cp-Heteroallylssysteme). Dies lässt sich in einem einfachen Erklärungsmodell mit dem größeren Ionenradius sowie dem kleineren Ionenpotential des Zirkoniums begründen. Während ersteres Bindungsanteile zum  $\gamma$ -N-Atom induzieren könnte, verhindert letzteres die notwendige Polarisierung der  $\alpha$ -N- $\beta$ -N-Bindung, die der  $\text{N}_2$ -Eliminierung den entscheidenden Impuls geben könnte.

## 5 Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Aluminiums

Aluminiumbasierte Katalysatorsysteme werden aufgrund der hohen Reaktivität der Aluminium-Kohlenstoffbindung und der hohen LEWIS-Acidität des Metallzentrums als aussichtsreiche Kandidaten für Insertionsreaktionen wie etwa der Ethen-Polymerisation gehandelt. Mit dieser Zielsetzung wurden von der Arbeitsgruppe um STEPHAN Phosphoraniminato-Komplexe des Aluminiums dargestellt.<sup>[48]</sup> SCHMIDBAUR *et al.*<sup>[49]</sup> gelang die erstmalige Darstellung solcher Verbindungen *via* Transmetallierung der Phosphoraniminato-Einheit von Verbindungen des Typs  $[\text{SnMe}_3(\text{NPR}_3)]$  auf  $\text{AlMe}_3$  sowie *via* Thermolyse von Addukten des Typs  $[\text{AlBr}_3(\text{Me}_3\text{SiNPMMe}_3)]$ . STEPHAN und Mitarbeitern gelang die Synthese des verbrückten Komplexes  $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-NP}t\text{Bu}_3)]_2$  *via* Methaneliminierung durch Umsetzung von  $\text{AlMe}_3$  mit  $t\text{Bu}_3\text{PNH}$ .<sup>[50]</sup> Chelatartige koordinierte Phosphoraniminato-Komplexe wurden *via* Umsetzung von  $[(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)\text{Li}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  erhalten,<sup>[51]</sup> wobei allerdings als Nebenreaktion eine Ligandumverteilung unter Bildung von Spezies des Typs  $[\text{L}_2\text{Al}]\text{Cl}$  gefunden wurde.

Der erfolgreichen Methaneliminierungsrouten der Arbeitsgruppe um STEPHAN folgend, wurde der Ligand **Lig1-H<sub>2</sub>** (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) mit AlMe<sub>3</sub> in THF bei -78°C umgesetzt.



**Schema 11:** Versuchte Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Komplexen des Aluminiums.

Nach dem Aufwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde mit über 10 detektierten Signalen zwischen 11.6-25.9 ppm ein sehr unselektiver Umsatz festgestellt. Naheliegender ist neben der nur partiellen Deprotonierung des Liganden, Adduktbildung sowie die Bildung von  $\mu$ -verbrückten Strukturelementen. Als alternativer synthetischer Ansatz wurde die Route *via* intermediärer Bildung von Cp-Phosphaziden getestet. Dabei wurde Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) mit AlEt<sub>2</sub>Cl in THF bei 0°C sowie C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>HP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad mit AlMe<sub>3</sub> in THF bei 0°C umgesetzt. Beide Reaktionen verliefen mit guter Selektivität zu Hauptspezies, die gemäß <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Analyse bei 43.6 (79%) und 27.6 (85%) detektiert wurden. In beiden Fällen zersetzte sich die zugehörige Verbindung bei der Aufarbeitung, wodurch es nicht möglich war, die Substanzen zu isolieren bzw. zu charakterisieren. Die Zersetzung deutet aber darauf hin, dass primär ein Phosphazid entstanden war, welches einer unselektiven Zersetzung unterliegt.

## 6 Zusammenfassung

Phosphoraniminato-Komplexe sind Verbindungen mit dem monoanionischen Ligandensystem  $\text{NPR}_3^-$ , welcher sterisch und elektronisch dem Cp-Liganden sehr ähnlich ist, was sich in vergleichbaren Kegelwinkeln und einer Isolobalbeziehung widerspiegelt. Bisphosphoraniminato-Komplexe des Typs  $[\text{TiMe}_2(\text{NPR}_3)_2]$  sowie Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Typs  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2(\text{NPR}_3)]$  gehören zu den aktivsten *Post-Metallocen*-Katalysatoren. Eine naheliegende Weiterentwicklung solcher Systeme wäre die Verbrückung einer Cp-Funktion mit einem Phosphoraniminato-Liganden über eine möglichst kurze *ansa*-Funktion. Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Umsetzung unterschiedlich substituierter *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphorane mit dem Titanpräkursor  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  verschiedene verlinkte Cp-Phosphoraniminato-Komplexe synthetisiert. Die Verbindungen  $[\text{Lig1TiCl}_2]_2$  (**Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ ),  $[\text{Lig2TiCl}_2]_n$  (**Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ ) und  $[\text{Lig3TiCl}_2]_2$  (**Lig3** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}$ ) wurden gemäß Elementaranalyse in hoher Reinheit erhalten und zeigen mit Ausnahme von  $[\text{Lig2TiCl}_2]_n$  im EI-MS Molekülionenpeaks die das Vorliegen von Dimeren beweisen. Für die Verbindung  $[\text{Lig2TiCl}_2]_n$  wird auf Basis der physikalischen Eigenschaften eine polymere Struktur angenommen.

Über eine neue Syntheseroute *via* Zerfall eines *in situ* gebildeten Cp-Phosphazido-Titan-Komplexes gelang die Darstellung des für die Polymerisationskatalyse besonders aussichtsreichen Komplexes  $[\text{Lig5TiCl}_2]_2$  (**Lig5** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{N}$ ) der über elektronenschiebende  $\text{NMe}_2$ -Gruppen am Phosphoratom verfügt. Das dimere Strukturmotiv wurde anhand dieser Verbindung erstmalig auch kristallographisch untermauert. Als wesentliche Strukturmerkmale sind ein ungespanntes Achtringmotiv mit kurzem  $\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-M}$ -Bindungsabstand und eine als 6-Elektronen-Donor fungierende annähernd linear koordinierte  $\text{NPR}_3$ -Einheit zu nennen. In der Summe führt dies zu einer sehr stabilen Molekülstruktur, was das systematische Auftreten von Molekülionenpeaks bei der EI-MS-Methode erklärt. Durch die verbrückend wirkende Ligandfunktion sind die Bisswinkel am Metallzentrum sogar noch größer als in entsprechenden unverbrückten Komplexen.

Das Potential dieser neuen Syntheseroute für die Darstellung unterschiedlich substituierter Cp-Phosphoraniminato-Komplexe wurde eruiert, wobei als Edukte Alkalimetall-Cp-phosphazide zum Einsatz kamen. Dabei zeigte sich, dass die Wahl des Titan-Präkursors entscheidenden Einfluss auf die Stabilität des intermediär gebildeten Cp-Phosphazids hat, wobei mit zunehmender LEWIS-Acidität der Zerfall begünstigt wird. Die Umsetzung von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  führte zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung eines verlinkten Cp-Phosphoraniminato-Titanamid-Komplexes  $[\text{Lig1Ti}(\text{NMe}_2)_2]_2$  (**Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ ) und zeigt das synthetische Potential dieser neuen Syntheseroute.

Der Versuch verlinkte Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Zirkoniums analog der für Titan etablierten Syntheseroute *via* Umsetzung von *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphoranen mit dem gemischtsubstituierten Zirkonium-Präkursor [ZrCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] herzustellen, scheiterte ebenso wie analoge Umsetzungen mit Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Diese ersten Testreaktionen standen im Einklang mit dem literaturbekannten Trend, dass die Zirkoniumchemie mit Phosphoraniminato-Liganden synthetisch eine deutlich größere Herausforderung darstellt.

## 7 Literatur

- [1] (a) H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000-1015; (b) H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1271-1285.
- [2] (a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 6, 707-726; (b) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19-65.
- [3] (a) K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103-169; (b) D.W. Stephan, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 267-291.
- [4] H.-J. Mai, R. Meyer zu Köcker, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1349-1350; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1235-1236.
- [5] H.W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1130.
- [6] H.-F. Klein, S. Haller, H. König, M. Dartiguenave, J. Menu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4673-4675.
- [7] J. R. Dilworth, H. J. de Liefde Meijer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 47-52.
- [8] T.V. Lubben, P.T. Wolczanski, G.D. Van Duyne, *Organometallics* **1984**, *3*, 977-983.
- [9] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lueken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 159-166.
- [10] D.W. Stephan, F. Guérin, R. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 11, 2046-2048.
- [11] D.W. Stephan, J.C. Stewart, F. Guérin, R.E.v.H. Spence, W. Xu, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116-1118.
- [12] Anleitung zur Bestimmung des Kegelwinkels: C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [13] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2-16; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6954.
- [14] Trotz dieser gemeinsamen strukturellen Charakteristika unterscheiden sich CGCs und Iminophosphoraniminato-Komplexe jedoch deutlich in ihren Bisswinkeln, die in letzteren zwischen ca. ~ 110-130° liegen: D.W. Stephan, J.C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R.E.v.H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D.G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937-1947.
- [15] kationische Spezies, Derivatisierungen zu Alkyl-Spezies etc.: (a) F. Guérin, J.C. Stewart, C. Beddie, D.W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2994-3000; Ti(III)/Ti(II)-Chemie: (b) T.W. Graham, J. Kickham, S. Courtenay, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 3309-3318.
- [16] F. Guérin, C. Beddie, D.W. Stephan, R.E.v.H. Spence, R. Wurz, *Organometallics* **2001**, *20*, 3466-3471.
- [17] N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4424-4433.
- [18] E. Hollink, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562-1569.
- [19] Phosphoraniminato-Komplexe des Titans können mit AlMe<sub>3</sub> via CH-Aktivierung Carbido-Cluster bilden, was die relativ niedrige Aktivität einiger phosphoraniminato-basierter Titan-Komplexe nach Aktivierung mit MAO erklärt: (a) J.E. Kickham, F. Guérin, J.C. Stewart, E. Urbanska, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1175-1182; ein Überschuss BCF kann hingegen via Bildung von dizwitterionischen Spezies als Katalysatorgift wirken: (b) D.W. Stephan, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 105-115.
- [20] C-A. Carraz, D.W. Stephan, *Organometallics* **2000**, *19*, 3791-3796.
- [21] N.L.S. Yue, D.W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 2303-2308.
- [22] C. Beddie, E. Hollink, P. Wei, J. Gauld, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240-5251.
- [23] Komplexe des Typs [Ph<sub>2</sub>P(2-RO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>; R = CHMe<sub>2</sub>): C. Qi, S. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1154-1158.
- [24] I. Ghesner, A. Fenwick, D.W. Stephan, *Organometallics* **2006**, *25*, 4985-4995.
- [25] K. Yadav, J.S.J. McCahill, G. Bai, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1636-1643.
- [26] O. Alhomaïdan, C. Beddie, G. Bai, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1991-1998.
- [27] (a) K. Multani, L.J. E. Stanlake, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8957-8966; (b) A. Ramos, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1328-1338.
- [28] A. Ramos, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1328-1338.
- [29] E. Hollink, J.C. Stewart, P. Wei, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3874.
- [30] D.W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2548-2560.
- [31] O. Alhomaïdan, G. Bai, D.W. Stephan, *Organometallics* **2008**, *27*, 6343-6352.
- [32] W.P. Kretschmer, C. Dijkhuis, A. Meetsma, B. Hessen, J.H. Teuben, *Chem. Commun.* **2002**, 608-609.

- [33] (a) M. Tamm, S. Randoll, T. Banheuser, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2004**, 7, 876-877; (b) M. Tamm, S. Randoll, E. Herdtweck, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2006**, 3, 459-467; (c) A.G. Trambitas, T.K. Panda, J. Jenter, P.W. Roesky, C. Daniliuc, C.G. Hrib, P.G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2435-2446.
- [34] aktueller Review: K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811-8823.
- [35] L. Truflandier, C.J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947.
- [36] F. Amor, A. Butt, D. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, 17, 5836-5849.
- [37] K. Kunz, G. Erker, G. Kehr, R. Frohlich, H. Jacobsen, H. Berke, O. Blacque, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3316-3326.
- [38] (a) B. Neuwald, Diplomarbeit, Marburg, **2008**; (b) A. Döhring, J. Göhre, P.W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G.P.J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, 19, 388-402; (c) V.V. Kotov, E.V. Avtomonov, J. Sundermeyer, E. Aitola, T. Repo, D.A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 640, 21-28.
- [39] Titan zeigt in der Oxidationsstufe +4 eine ausgeprägte Oxophilie, was sich unter anderem darin zeigt, dass bereits einige Komplexe mit DMSO als über das Sauerstoffatom gebundener Neutralligand beschrieben wurden: (a) E.G. Il'in, G.B. Nikiforov, A.Y.A. Buslaev, *Doklady Chemistu* **2000**, 375, 253-255; (b) H.L. Schläfer, H.-W. Wille, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1965**, 340, 40-45; (c) V. Gupta, C. P. Vinod, G. U. Kulkarni, G.K. Lahiri, N. Maity, S. Bhaduri, *Current Science* **2005**, 88, 1162-1164.
- [40] I. Saeed, S. Katao, K. Nomura, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5011-5020.
- [41] K.A. Rufanov, A.R. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 19, 3805-3807.
- [42] G.K.S. Prakash, M.A. Stephenson, J.G. Shih, G.A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3215-3217.
- [43] S.C. Dunn, P. Mountford, D. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 293-304.
- [44] J. Klosin, W.J. Kruper, Jr., P.N. Nickias, G.R. Roof, P.D. Waele, *Organometallics* **2001**, 20, 2663-2665.
- [45] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-452.
- [46] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [47] V.C. Gibson, N.J. Long, E.L. Marshall, P.J. Oxford, A.J.P. White, D.J. Williams, *Dalton Commun.* **2001**, 1162-1164.
- [48] (a) J.D. Masuda, D.M. Walsh, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 1819-1824; (b) O. Alhomaïdan, E. Hollink, D.W. Stephan, *Organometallics* **2007**, 26, 3041-3048.
- [49] (a) H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 188; (b) H. Schmidbaur, K. Schwirten, H.H. Pickel, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 567; (c) H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, K. Schwirten, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 556-563; (d) W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 41-50.
- [50] C.M. Ong, P. McKarns, D.W. Stephan, *Organometallics* **1999**, 18, 4197-4204.
- [51] P. Wei, K.T.K. Chan, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3804-3810.

# Kapitel 8: Phosphoniumverbrückte Cp-Heteroallyle

---

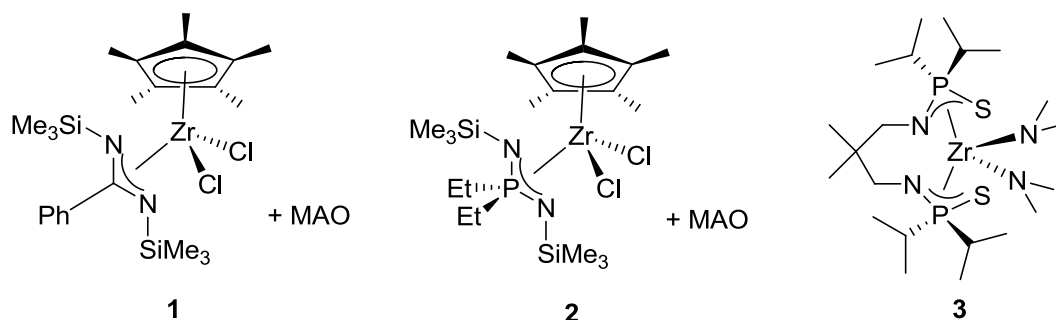
## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>364</b>
<b>2</b>	<b>Die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion .....</b>	<b>368</b>
2.1	Problem und Lösungsansatz .....	368
2.2	Stabile Phosphazide .....	370
2.3	Darstellung, Struktur und thermischer Zerfall von Cp-Phosphaziden der Alkalimetalle .....	373
2.3.1	Deprotonierung von Cp-Phosphinen .....	373
2.3.2	Erste Stufe der neuen Variante einer STAUDINGER-Reaktion .....	374
2.3.3	Strukturmotive von Alkalimetall-Phosphaziden .....	376
2.3.4	Zweite Stufe der neuen Variante einer STAUDINGER-Reaktion .....	383
2.4	Anwendungsbeispiel auf die Synthese des Liganden L10-H .....	384
2.5	Darstellung von Cp-Phosphazido-Zirkonium-Komplexen .....	386
2.5.1	Darstellung eines neutralen Cp-Phosphazid-Liganden .....	386
2.5.2	STAUDINGER-Reaktion in der Koordinationssphäre .....	388
2.5.3	Amin- und Alkaneliminierungsreaktionen .....	391
2.5.4	Salzmetathesen .....	394
<b>3</b>	<b>Cp-Heteroallyl-Komplexe des Zirkoniums .....</b>	<b>395</b>
3.1	CpP-Amidinate .....	395
3.2	CpP-Guanidinate .....	397
3.3	CpP-Thiophosphonamide .....	398
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>399</b>
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>399</b>

---

## 1 Einleitung

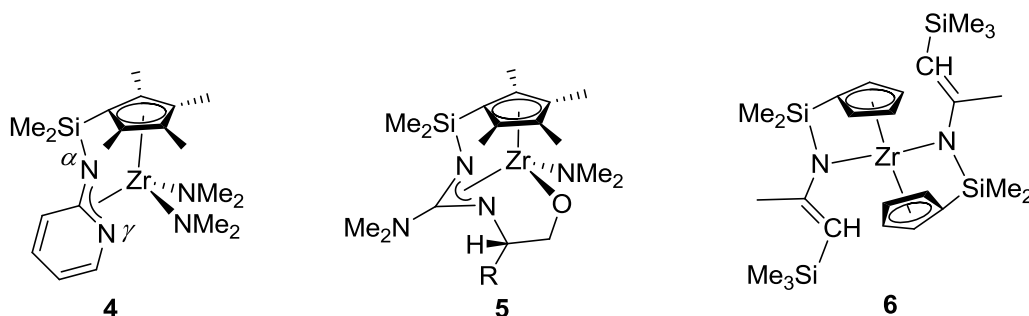
Amidinato-Ligandensysteme  $[RC(NR_2)_2]$  gehören neben beispielsweise Amidato- $[RC(NR_2)(O)]$ , Guanidinato- $[R_2NC(NR_2)_2]$  und Iminophosphonamido-Liganden  $[R_2P(NR_2)_2]$  der Substanzklasse der sogenannten Heteroallyl-Verbindungen an.<sup>[1]</sup> Heteroallyl-Komplexe der 4. Gruppe gehören zu den am besten untersuchten Polymerisationskatalysatoren der *Post-Metallocen*-Ära.<sup>[2]</sup> Der erste Review-Artikel über diese Substanzklasse wurde 1990 von DEHNICKE<sup>[3]</sup> veröffentlicht. Seitdem folgten bis heute sieben weitere Übersichtsartikel,<sup>[4]</sup> von denen alleine vier zwischen 2007-2010 publiziert wurden, was die Aktualität dieser Thematik hervorhebt. Aufgrund ihrer mit dem Cyclopentadienylliganden vergleichbaren sterischen Eigenschaften, die auf einem ähnlichen Kegelwinkel basieren, werden Heteroallyle auch als sterische Cp-Äquivalente<sup>[5]</sup> bezeichnet. Die Kombination aus einem koordinierten Cp-Ring und einem Heteroallyl-System kann demnach als ein Metallocen-Analogon bezeichnet werden. Mit solchen Verbindungen werden Aktivitäten in der Ethen-Polymerisation erzielt, die mit Metallocen-Derivaten konkurrieren können. Besonders Cp-Amidinato-Komplexe des Zirkoniums und Hafniums sind von großem Interesse, da sie in der Lage sind eine Vielzahl von 1-Alkenen „lebend“ zu polymerisieren.<sup>[6]</sup> Beispielhaft sei der in Abbildung 1 dargestellte Amidinato-Komplex **1** aufgeführt, der in der Ethenpolymerisation Aktivitäten von 1900 kg/mol·h·bar erreicht.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 1:** links/Mitte: Ethen-Polymerisationskatalysator mit einem Amidinato-Liganden **1** und einem Iminophosphonamido-Liganden **2**; rechts: Bis(thiophosphonamido)<sup>[8]</sup>-Präkatalysator **3** für die intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-4-penten.

Etwa in der gleichen Größenordnung liegt die Aktivität, die mit dem Iminophosphonamido-Komplex **2** in der Ethen-Polymerisation erreicht wurde (1720 kg/mol·h·bar).<sup>[9]</sup> Heteroallyl-Verbindungen zeigen aber nicht nur in der Polymerisationskatalyse sehr hohe Aktivitäten.<sup>[10]</sup> In der Zirkonium-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung nehmen Bis(heteroallyl)-Verbindungen (Bis(iminophosphonamide)<sup>[11]</sup> (siehe Verbindung **3**), Bis(oxophosphonamide),<sup>[12]</sup> Bis(guanidinate)<sup>[13]</sup> und Bis(amidate))<sup>[14]</sup> die Spitzenposition ein und haben neben  $Zr(NMe_2)_4$ <sup>[15]</sup> eine Monopolstellung in der Katalyse der intramolekularen Hydroaminierung von nicht-THORPE-INGOLD-aktivierten Substraten. Trotz der erzielten hohen Aktivitäten von Cp-Heteroallylen in verschiedenen homogenkatalytischen Anwendungen sind nur wenige Beispiele in der Literatur beschrieben worden, bei denen beide Donorfunktionalitäten in nur einem Chelatliganden untergebracht worden. Die Verbindungen **4** und **5** leiten sich beide von dem für CG-Komplexe etablierten CpSiN-Ligandensystem ab und können formal als CG-Cp-Amidinato- (**4**) bzw. CG-Guanidinato-Komplexe (**5**) bezeichnet werden.<sup>[16]</sup>

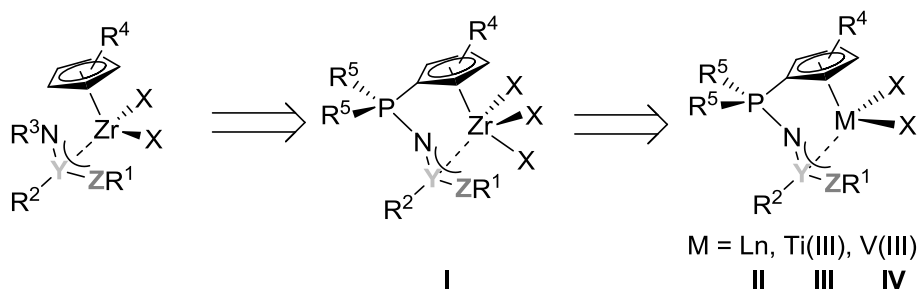




**Abbildung 2:** Bisher dargestellte CG-Komplexe mit Cp-Heteroallyl-Strukturmotiv.<sup>[16]</sup>

Ein interessanter Aspekt der Molekülstruktur von Verbindung **5** ist der hohe Anteil der Pyramidalisierung am siliciumgebundenen  $\alpha$ -Stickstoffatom (Winkelsumme  $\Sigma\angle(\alpha\text{-N}) = 321.02^\circ$ ), der dem hohen Grad an Chelatspannung in den beiden 4-gliedrigen Ringsystemen Rechnung trägt. In Folge dessen ist das siliciumgebundene  $\alpha$ -N-Atom schwächer und das  $\gamma$ -N-Atom stärker an das Metallzentrum gebunden als in klassischen Amidinato-Komplexen. Die Verbindung **6** ist ebenfalls vom CpSiN-System abgeleitet und trägt als zusätzliche Donorfunktion einen Azaallylliganden.<sup>[17]</sup> Der metallocenartige Aufbau der Verbindung und die damit einhergehende elektronische und koordinative Sättigung des Zirkoniumatoms verhindern, dass das Heteroallyl-System in  $\eta^2$ -Mannier an das Metallzentrum bindet. Die Vorteile von Cp-Heteroallyl-Chelatsystemen gegenüber Metallocen-Derivaten sollten in der höheren sterischen Offenheit des Metallzentrums begründet sein. Des Weiteren könnten sich bedingt durch die gespannte Geometrie des Chelatliganden neue Reaktivitätsmuster abzeichnen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Kombination aus einer Cp-Einheit und einem Heteroallyl-System in ein CG-Ligandsystem mit Phosphonium-Brücke eingebettet werden (Schema 1). Im Vordergrund steht hier zunächst das Eruiere neuer Ligandmotive und Koordinationsmodi in der Übergangsmetallchemie der 4. Gruppe. Von Interesse für katalytische Anwendungen sind Komplexe des Typs **I** mit basischer Reaktivfunktion X vor allem in der katalytischen Hydroaminierung.<sup>[18]</sup>

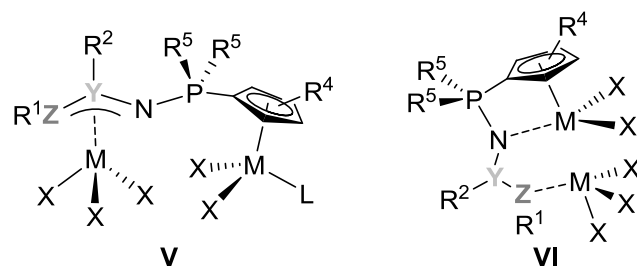


**Schema 1:** CG-Komplex mit Cp-Heteroallyl-Ligandmotiv (Y, Z = Heteroatome; X = beliebiger Substituent).

Hinsichtlich der Anwendung in der Polymerisationskatalyse könnten Komplexe mit dreiwertigem Metallzentrum sehr aussichtsreich sein (für  $d^0$ -Elektronenkonfiguration  $\rightarrow$  16 VE-Komplexe). Prädestiniert sind solche sterisch anspruchsvollen, monoanionischen Ligandensysteme um die Koordinationssphäre von frühen Lanthanoid-Komplexen abzusättigen und somit entsprechende Komplexe **II** mit Reaktivfunktionen X zu stabilisieren.

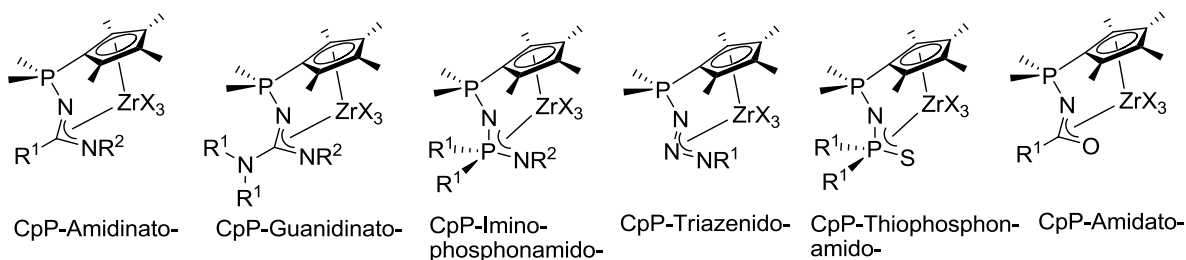
Katalytisch sehr interessant wären auch Komplexe des Titans **III** und des Vanadiums **IV** in der Oxidationsstufe +3. Monoamidinato-Komplexe dieser beiden Metalle in der Oxidationsstufe +3, geträgert auf  $\text{MgCl}_2$ , zeigen innerhalb der Substanzklasse der Heteroallyle die bisher höchsten Aktivitäten in der Ethen-Polymerisation: Ti(III), 2250 kg/mol·h·bar; V(III), 3120 kg/mol·h·bar.<sup>[19]</sup> Die Überlegenheit von Ti(III)-Amidinato-Komplexen gegenüber analog aufgebauten Ti(IV)-Komplexen in der Polymerisationskatalyse zeigte sich auch bei homogenkatalytischen Verfahren.<sup>[20]</sup>

Erwähnt werden sollte an dieser Stelle, dass vor allem für kleinere Metalle in der Oxidationsstufe +3 die Möglichkeit der Bildung dinuklearer Komplexe in Betracht gezogen werden muss (Abbildung 3). Dabei könnte der Ligand über die Phosphonium-Einheit ( $\rightarrow$  Komplexotyp **V**) oder nur über das Heteroallyl-System ( $\rightarrow$  Komplexotyp **VI**) verbrücken. Solche Komplexe wären hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der Polymerisationskatalyse allerdings mindestens genauso interessant, um kooperative Effekte zwischen zwei katalytisch aktiven Metallzentren zu untersuchen.<sup>[21]</sup> Besonders im Komplexotyp **VI** sind die beiden Metallzentren sich räumlich sehr nahe, wodurch mit ausgeprägten, kooperativen Effekten zu rechnen wäre.



**Abbildung 3:** Bildung verbrückter Cp-Heteroallyl-Komplexe mit Metallen der Oxidationsstufe +3 (L = zusätzlicher neutraler Donor; X = beliebiger Substituent).

In Abbildung 4 sind einige Beispiele für mögliche phosphoniumverbrückte Cp-Heteroallyl-Kombinationen in CGCs dargestellt.

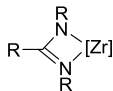
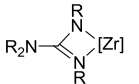
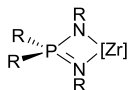


**Abbildung 4:** Zirkonium-Komplexe mit CG-Cp-Heteroallyl-Ligandmotiv (X = beliebiger Substituent).

Alle Heteroallyl-Systeme haben ein variables Elektronendonorumvermögen gemeinsam, wobei je nach Elektronenreichtum des Metallzentrums in einem chelatartigen Koordinationsmotiv formal vier oder sechs Elektronen zur Verfügung gestellt werden können. Hinsichtlich ihrer tatsächlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften unterscheiden sich die Heteroallyl-Systeme allerdings beträchtlich.

Der Amidinato-Ligand kann als ein sehr elektronenreicher und „harter“  $\sigma$ -Donor<sup>[4a]</sup> bezeichnet werden, was sich an dem hohen  $pK_S$ -Wert der korrespondierenden Säure bemessen lässt ( $pK_S(\text{PhC(=NH)NH}_2) = 26$  (DMSO)).<sup>[22]</sup> Sein  $\pi$ -Donorvermögen ist hingegen bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie beispielsweise bei den verwandten Amido-Liganden.<sup>[4g]</sup> Ein Instrumentarium, um das  $\pi$ -Donorvermögen einer Atomgruppe innerhalb eines Ligandenregimes zu quantifizieren, ist die Korrelation mit der abnehmenden Bindungslänge zum Metallzentrum. In Tabelle 1 finden sich die Bindungslängen repräsentativer Vertreter verschiedener stickstoffbasierter Liganden in Monocyclopentadienyl-Verbindungen, aufgelistet nach kürzer werdenden Bindungslängen, respektive höherem Donorvermögen. Die aufgelisteten Heteroallyl-Systeme zeigen in den Referenzkomplexen Bindungslängen, die zwischen denen vergleichbarer Amino- ( $d(\text{Zr-N}) = 2.424(5) \text{ \AA}$ )<sup>[23]</sup> und Amido-Komplexe ( $d(\text{Zr-N}) = 2.055(5) \text{ \AA}$ )<sup>[23]</sup> lokalisiert sind.

**Tabelle 1:** Zr-N-Bindungslängen in Systemen mit zunehmender Zr-N-Bindungsstärke von oben nach unten.

Ligand	Strukturmotiv	$d(\text{Zr-N}) / \text{\AA}$	Verbindung
Amino-	$\text{R}_3\text{N}-[\text{Zr}]$	2.424(5)	$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2\text{H})]^{[23]}$
Amidinato-		2.222(1)/2.245(1)	$[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\{\text{PhC(NEt)(N}t\text{Bu)}\}]^{[24]}$
Guanidinato-		2.166(3)/2.225(2)	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2\{(\text{Me}_2\text{N})\text{C}(\text{N}i\text{Pr})_2\}]^{[25]}$
Iminophosphonamido-		2.186(2)/2.215(1)	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}p\text{-Tol})_2\}]^{[9]}$
Amido-	$\text{R}_2\text{N}=[\text{Zr}]$	2.055(5)	$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2\text{H})]^{[23]}$
Phosphoran- iminato-	$\text{R}_3\text{P}=\text{N}=\text{Zr}$	1.923(2)	$[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2\{\text{NP}t\text{Bu}_3\}]^{[26]}$
Imido-	$\text{RN}=[\text{Zr}]$	1.876(4)	$[\text{Cp}^*\text{Zr(NDip)Cl(py)}_2]^{[27]}$

Das Donorvermögen ist bei Guanidinen ( $d(\text{Zr-N}) = 2.166(3)/2.225(2) \text{ \AA}$ ) und Iminophosphonamiden ( $d(\text{Zr-N}) = 2.186(2)/2.215(1) \text{ \AA}$ ) gegenüber Amidinen ( $d(\text{Zr-N}) = 2.222(1)/2.245(1) \text{ \AA}$ ) signifikant gesteigert, wobei selbst erstere noch lange nicht an die kurzen Bindungslängen herankommen, die in Amido-Komplexen gefunden werden. Das Anbringen sterisch anspruchsvoller Substituenten an der  $\text{NR}_2$ -Gruppe des Guanidinato-Liganden kann zudem dazu führen, dass die Konjugation zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom der  $\text{NR}_2$ -Gruppe und dem delokalisierten  $\pi$ -System der  $\text{NCN}$ -Einheit aufgehoben wird.<sup>[28]</sup> Die Konsequenz ist ein zu den Amidinen vergleichbares Elektronendonorvermögen.

Die Amidinato- und Guanidinato-Liganden belegen anders als z. B. eine Cp-Einheit nur zwei Koordinationsstellen am Metallzentrum,<sup>[4g]</sup> was hauptsächlich auf den geringeren Bisswinkel von  $63\text{--}65^\circ$  (für Komplexe der 4. Gruppe) zurückgeführt werden kann. Als zweidimensionale Ligandensysteme verfügen sie ober- und unterhalb der Ringebene nur über einen geringen sterischen Anspruch, was deren Komplexe anfälliger für bimolekulare Zerfallswege macht.<sup>[29]</sup>

Vorteile kann hier z. B. der Iminophosphonamido-Ligand bieten, der über ein dreidimensionales Ligandenregime und einen deutlich weniger spitzen Bisswinkel ( $69.5\text{--}71.5^\circ$  für Ti- und Zr-Komplexe) verfügt.<sup>[4f]</sup> Insbesondere der sterische Anspruch von klassischen Heteroallyl-Systemen lässt sich durch geeignete Wahl der Substituenten maßgeschneidert designen (im geringeren Umfang auch die elektronischen Eigenschaften).<sup>[4f]</sup>

Das Triazenido-Ligandensystem steht den Amidinaten strukturell sehr nahe.<sup>[30]</sup> Elektronische Differenzen ergeben sich aus dem Vorhandensein des zentralen Stickstoffatoms, wodurch die Donorfähigkeit der terminalen Stickstoffatome signifikant erniedrigt wird.<sup>[31]</sup> Triazenido-Komplexe der 4. Gruppe werden als aussichtsreiche Kandidaten für Präkursoren zur thermischen Abscheidung von Zirkoniumnitrid-Filmen<sup>[32]</sup> sowie für Polymerisationskatalysatoren betrachtet.<sup>[33]</sup> Die Darstellung von Triazenido-Komplexen gelingt durch 1,1-Insertion von Aziden in die Zirkonium-Kohlenstoffbindung reaktiver Zirkoniumalkyle.<sup>[34]</sup> In Triazenido-Zirkoniumverbindungen werden Zr-N-Bindungslängen gefunden, die zwischen denen von Amino- und Amidinato-Komplexen liegen (vgl. Tabelle 1;  $d(\text{Zr-N}) = 2.293(4)/2.249(3) \text{ \AA}$  in  $[\text{Zr}(\text{PhNNNPh})_4]$ ).<sup>[32]</sup>

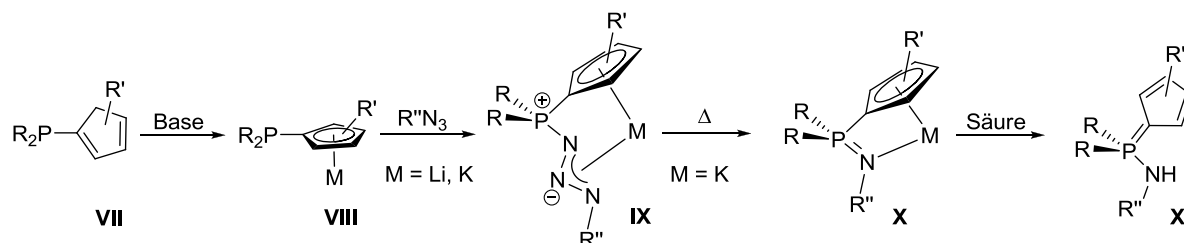
Amidate leiten sich strukturell von Amidinaten ab, wobei eine NR-Einheit gegen ein terminales Sauerstoffatom ausgetauscht wird. Thiophosphonamide lassen sich analog aus den entsprechenden Iminophosphonamiden ableiten, nur dass hier ein Schwefelatom den Platz einer NR-Einheit einnimmt. Neben dem Einfluss dieses Austausches auf die „Härte“ des Ligandenregimes ist die wesentlichste Änderung die Verminderung des sterischen Anspruchs durch das Wegfallen eines Substituenten am terminalen Heteroatom.

## 2 Die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion

### 2.1 Problem und Lösungsansatz

Zwei wesentliche Kriterien zur Darstellung von für die Polymerisationskatalyse potentiell geeigneten CG-Ligandmotiven sind der sterische Anspruch sowie ein hohes Donorvermögen des Ligandenregimes. Ersteres inhibiert bimolekulare Zerfallsprozesse, letzteres begünstigt die Stabilisierung elektronarmer Metallzentren. Ein Regulativ zur Gewährleistung dieser Eigenschaften sind Cp-Phosphine mit alkylsubstituierter Cp-Funktion sowie elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle Azide. Gerade solche Substrate sind allerdings keine optimalen Eduktbausteine für STAUDINGER-Reaktionen. Bimolekulare STAUDINGER-Reaktionen mit elektronenreichen Aziden sind kinetisch gehemmt, während unimolekulare STAUDINGER-Reaktionen durch einen hohen sterischen Anspruch der Cp-Phosphin-Derivate und des N-Substituenten entscheidend verlangsamt werden. Der letztere Effekt kann sogar soweit gehen, dass eine zersetzungsfreie  $\text{N}_2$ -Eliminierung überhaupt nicht mehr möglich ist. Auch wenn sich der Einsatz wenig reaktiver Substrate nur auf eine Verlangsamung der STAUDINGER-Reaktion beschränkt, so können dennoch konkurrierende Reaktionspfade, wie z. B. DIELS-ALDER-Dimerisierungen, entscheidenden Einfluss auf einen unselektiven Reaktionsverlauf nehmen.

Ein Lösungsansatz für aufgrund sterischer oder elektronischer Effekte synthetisch schwer zugängliche CpPN-Ligandensysteme, liegt in der Verwendung von Alkalimetall-phosphanylcyclopentadieniden als sogenannte „Super-Staudinger-Nukleophile“. Schema 2 zeigt die verschiedenen Reaktionsschritte der im folgenden Abschnitt vorgestellten anionischen Variante der STAUDINGER-Reaktion unter Verwendung von „Super-Staudinger-Nukleophilen“.



**Schema 2:** Schematische Darstellung der neuen Variante der STAUDINGER-Reaktion (M = Li, K; der Schritt VII  $\rightarrow$  XI verläuft nur für das entsprechende Kaliumsalz mit hoher Selektivität).

In der ersten Stufe wird dabei das Cp-Phosphin VII mit geeigneten Alkalimetall-Basen deprotoniert, wobei ein Alkalimetall-phosphanylcyclopentadienid VIII entsteht. Dieser Eduktbaustein hat gegenüber neutralen Cp-Phosphinen den Vorteil, dass die Gefahr einer DIELS-ALDER-artigen Dimerisierung nicht besteht und dass die Nukleophilie und damit die Reaktivität für die STAUDINGER-Reaktion durch die negative Ladung potenziert ist. Im Gegensatz zu ihren neutralen Pendants sind die Alkalimetall-phosphanylcyclopentadienide unter Inertgasatmosphäre unbegrenzt lagerbar.

Das Konzept anionische Nukleophile für die STAUDINGER-Reaktion zu verwenden, geht auf die Arbeitsgruppe um BERTRAND<sup>[35]</sup> zurück. Diese setzten das Phosphor(III)-Salz  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{P}(\text{Ph})(\text{CN})_2\text{Cl}]$  erfolgreich in einer anionischen Variante der STAUDINGER-Reaktion ein. Die grundlegende Idee wurde 1999 von TAILLEFER *et al.* aufgegriffen, um bei der Umsetzung von Natriumphosphid mit Cyanogenazid direkt zum gewünschten Natriumsalz der Zielverbindung zu gelangen.<sup>[36]</sup>

Azide werden von solchen ambidenten Nukleophilen VIII regioselektiv über das Phosphoratom am terminalen Stickstoffatom angegriffen, wobei als Reaktionsprodukt zunächst ein in der *s-trans*-Konformation fixiertes und somit kinetisch stabilisiertes Alkalimetall-Phosphazid IX erhalten wird. Solche Verbindungen sind, wie in Kapitel 3.3 (Abschnitt Cp-Phosphoraniminato-Komplexe) noch gezeigt werden wird, sehr vielseitige Synthesebausteine z. B. für die Darstellung von Cp-Heteroallyl- oder Cp-Phosphoraniminato-Komplexen. Für das Alkalimetall-Phosphazid IX können im Gegensatz zu neutralen Cp-Phosphaziden [4+2]-Cycloadditionen und Tautomerisierungen als potentielle Nebenreaktionen ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 5.2.1, Abschnitt Ligandensynthese).

Durch Thermolyse gelingt für die entsprechenden Kalium-phosphazide die selektive  $\text{N}_2$ -Eliminierung aus IX unter Bildung der Cyclopentadienylphosphazen-Kalium-Verbindungen des Typs X. Thermodynamische Triebkraft der Reaktion ist die entropisch begünstigte  $\text{N}_2$ -Eliminierung sowie die Bildung eines nach dem „HSAB“-Prinzip stabileren Kalium-Komplexes (der Phosphazen-Ligand ist deutlich „härter“ als das Phosphazid).<sup>[37]</sup> Das Kaliumsalz X kann direkt als Synthesebaustein für die Darstellung von CG-Komplexen *via*

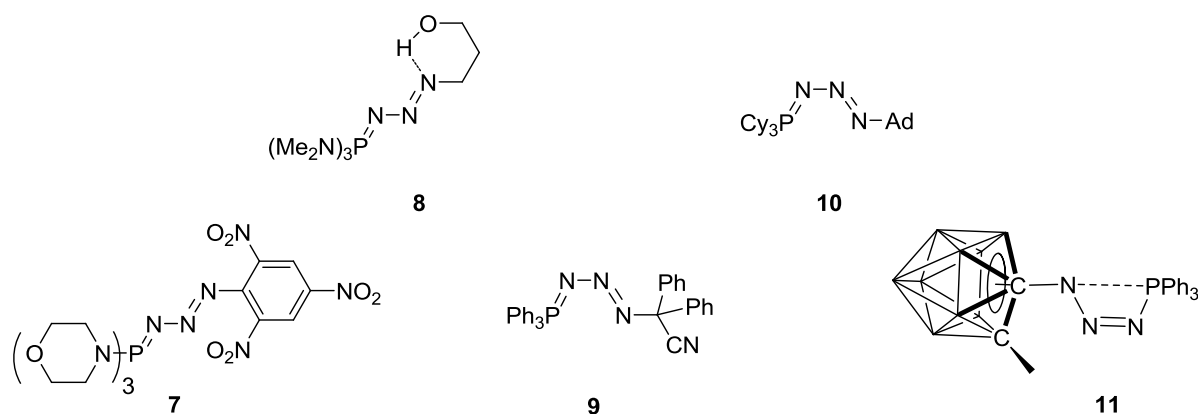
Salzmetathese verwendet werden oder durch einfache Protonierung in das entsprechende CpPN-Ligandensystem **XI** überführt werden.

Alle in der Reaktionsfolge aus Schema 2 dargestellten Alkalimetall-Verbindungen lassen sich durch Waschen mit aliphatischen Lösungsmitteln von unpolaren Nebenprodukten abtrennen, was ein Garant für eine Reinisolierung ist.

Die Schritte **VIII**  $\rightarrow$  **X** lassen sich sehr gut mit der normalen STAUDINGER-Reaktion vergleichen. Statt einer i. d. R. hochreaktiven Zwischenstufe wird bei dieser hier vorgestellten Variante ein sehr stabiles Zwischenprodukt erhalten, aus dem bei der Folgereaktion erst bei hohen Temperaturen  $N_2$  eliminiert wird. Die bisherigen anionischen Ausführungsformen der STAUDINGER-Reaktion<sup>[35,36]</sup> führten nicht über die Zwischenstufe stabilisierter Phosphazide, womit die hier vorgestellte Synthesesequenz durchaus als eine neue Variante bezeichnet werden kann.

## 2.2 Stabile Phosphazide

Bis vor etwa 30 Jahren galt die bei der STAUDINGER-Reaktion auftretende Phosphazid-Zwischenstufe als spektroskopisch zwar detektierbar aber aufgrund der intrinsischen Instabilität nicht isolierbar. Später zeigte sich aber, dass durch gezielte Substituenteneffekte, durch Einbettung in cyclische Systeme<sup>[38]</sup> oder durch Koordination des Phosphazids an LEWIS-Säuren diese Zwischenstufen auch isoliert und somit vollständig charakterisiert werden können. In einem kürzlich erschienenen Review-Artikel ist der bisherige Kenntnisstand zu dieser Thematik zusammenfassend dargestellt.<sup>[39]</sup> Die ersten systematischen Untersuchungen zu Substituenteneffekten und deren stabilisierende Wirkung auf Phosphazide wurden in den frühen 80er Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt.<sup>[40]</sup> Diese Studie führte auch zu der ersten strukturellen Charakterisierung eines stabilisierten Phosphazids **7** (Zersetzungstemperatur 155-158°C; Abbildung 5).<sup>[41]</sup>



**Abbildung 5:** Exemplarische Beispiele für stabilisierte offenkettige Phosphazide.<sup>[41-46]</sup>

Da der klassische Zerfallsweg eines Phosphazids über den nukleophilen Angriff des  $\gamma$ -N-Atoms am positivierten Phosphoratom erfolgt, tragen alle Effekte, die den sterischen Anspruch des Phosphazids oder die Elektronendichte am Phosphoratom erhöhen bzw. am  $\gamma$ -N-Atom erniedrigen zu einer Stabilisierung des Phosphazids bei. Bis(dimethylamino)-

Funktionen wirken durch ihren elektronenschiebenden Effekt außerordentlich stabilisierend auf Phosphazide. Kombiniert mit einer ausgeprägten H-Brückenbindung sind keine besonderen sterischen Restriktionen notwendig, um das Phosphazid **8** in Lösung bis  $-10^{\circ}\text{C}$  stabil zu halten.<sup>[42]</sup> Mittlerweile sind viele weitere kristallographisch charakterisierte *s-trans*-Phosphazide in der Literatur beschrieben worden.<sup>[39]</sup> In einigen wenigen Fällen konnten aber auch offenkettige *s-cis*-Phosphazide erhalten werden (Verbindungen **9-11**). Die Verbindung **9** war lange Zeit die einzige Spezies ihrer Art, die ohne koordinative Stabilisierung als *s-cis*-Phosphazid kristallographisch charakterisiert werden konnte.<sup>[43]</sup>

2009 gelang HOFF *et al.* die strukturelle Charakterisierung eines weiteren *s-cis*-Phosphazids.<sup>[44a]</sup> Die Verbindung **10** ist bei RT ohne Lichteinwirkung gegenüber  $\text{N}_2$ -Eliminierung stabil. Vor kurzem wurde das Spektrum der *s-cis*-Phosphazide durch die Verbindung **11** erweitert, die am N-Atom ein *closo*-Carboran als Substituenten trägt.<sup>[45]</sup> Zwischen dem  $\alpha$ -N-Atom und dem Phosphoratom wurde dabei ein Bindungsabstand erhalten, der weit unter der Summe der *Van-der-Waals*-Radien liegt, was die bisherigen theoretischen Studien, die eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem  $\alpha$ -N-Atom und dem Phosphoratom in *s-cis*-Phosphaziden vorhersagen, untermauert.<sup>[46]</sup>

Das erste Übergangsmetallphosphazid **12** wurde vor etwas mehr als 25 Jahren von HAYMORE *et al.* via Umsetzung eines aromatischen Azids mit einem Bisphosphino-Molybdän-Komplex beschrieben.<sup>[47]</sup> Der Phosphazid-Ligand koordiniert hier chelatartig in einer *s-trans*-Konformation über das  $\alpha$ -N- und  $\gamma$ -N-Atom an das Metallzentrum. Die *s-trans*-Konformation des Phosphazid-Gerüsts wird auch bei den Komplexen **13**<sup>[48]</sup> und **14**<sup>[49]</sup> gefunden, während im Komplex **15**<sup>[50]</sup> aufgrund der cyclischen Anordnung der PNNN-Einheit das Phosphoratom und das  $\gamma$ -N-Atom *cis* zueinander angeordnet sind. Auf beeindruckende Weise zeigen sich hier die vielseitigen Möglichkeiten von Phosphaziden in verschiedenen Koordinationsmodi mit einem Metallzentrum zu interagieren. In allen drei Komplexen **13-15** ist die Phosphazid-Einheit nur  $\eta^1$ -koordiniert, in **13** über das  $\alpha$ -N-, in **14** über das  $\gamma$ -N und in **15** sogar über das  $\beta$ -N-Atom.

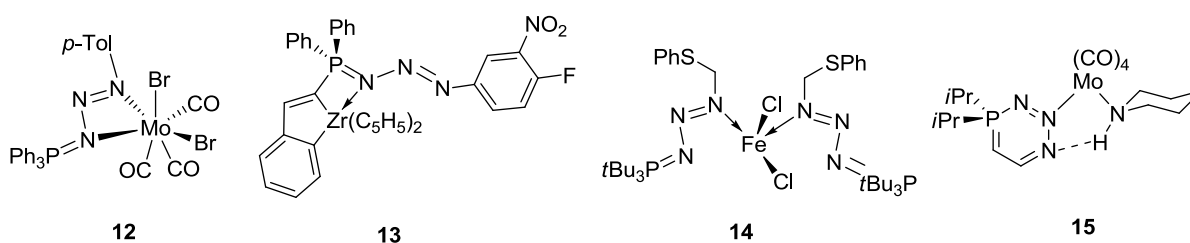


Abbildung 6: Verschiedene Koordinationsmodi in Übergangsmetall-Phosphaziden.<sup>[47-50]</sup>

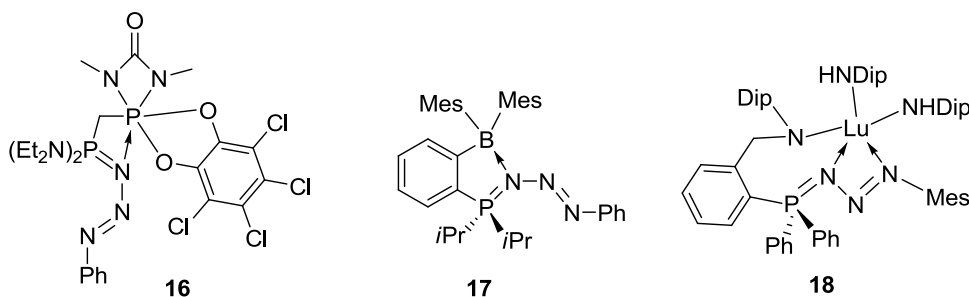
Um die vielseitigen Koordinationsmodi verstehen zu können, ist es von Nutzen sich mit den Ladungskonzentrationen entlang des Phosphazid-Skeletts zu beschäftigen. Die Arbeitsgruppe um GRÜTZMACHER hat bereits vor etwa 10 Jahren in einer überwiegend theoretischen Studie für das Modellsystem  $\text{H}_3\text{P}=\text{N}=\text{N}=\text{NH}$  die NBO-Ladungen der Atome in der *s-cis*- und der *s-trans*-Konformation bestimmt.<sup>[52]</sup> Das dabei erhaltene Ergebnis ist in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2:** Berechnete NBO-Ladungen in *s-cis*- und *s-trans*-H<sub>3</sub>P=N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>=N<sub>γ</sub>H.<sup>[52]</sup>

Atom	Atomladungen	
	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>
P	1.090	0.953
α-N	-0.830	-0.737
β-N	-0.104	-0.002
γ-N	-0.383	-0.554

Die höchste negative Ladungsdichte in der Verbindung H<sub>3</sub>P=N=N=NH ist demnach sowohl in der *s-trans* als auch in der *s-cis*-Konformation am α-N-Atom lokalisiert, wobei in der *s-cis*-Konformation das γ-N-Atom fast gleichauf ist. Elektronisch sollten somit in Komplexverbindungen vorwiegend das α-N- und das γ-N-Atom an der Bindung zum Metallzentrum beteiligt sein und zwar in dieser Reihenfolge der Gewichtung. Der Koordinationsmodus in Verbindung **15**, in dem der seltene Fall einer Koordination über das β-N-Atom an das Molybdänzentrum gefunden wurde, lässt sich somit nur auf Basis der darauf aufbauenden H-Brückenbindung zum γ-N-Atom erklären. Die hohe negative Ladungsdichte am α-N- und γ-N-Atom bietet Potential für einige katalytische Anwendungen. KONDO *et al.* nutzten diese sogenannte „doppeltbasische“ Funktionalität von Bisphosphaziden für die enantioselektive 1,4-Addition von Dialkylmalonat an α,β-ungesättigte Ketone.<sup>[51]</sup>

Auch zwei Hauptgruppenphosphazide wurden bereits in der Literatur beschrieben. In beiden Verbindungen ist das Phosphazid in seiner *s-cis*-Konformation durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des α-N-Atoms zu einem elektrophilen Phosphor-<sup>[52]</sup> **16** bzw. Borzentrum **17**<sup>[53]</sup> stabilisiert.



**Abbildung 7:** links/Mitte: stabile Hauptgruppenelementphosphazide mit η<sup>1</sup>-gebundenen Phosphazid in *s-cis*-Konformation; rechts: einziges bisher beschriebenes Phosphazid eines Seltenerdmetalls.<sup>[52-54]</sup>

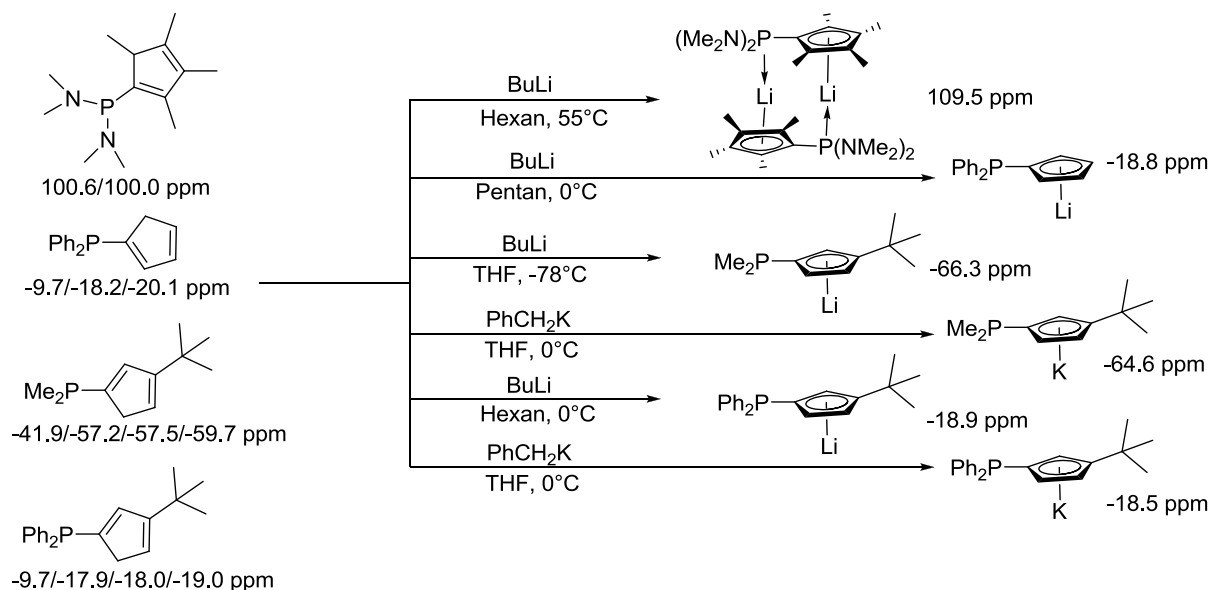
Interessanterweise lässt sich die Verbindung **17** in THF-Lösung durch UV-Lichteinstrahlung (312 nm) reversibel in das Bindungsisomer überführen, bei dem die Phosphazid-Einheit in der *trans*-Konformation über das β-N-Atom an das Borzentrum bindet. Die Gruppe um GRÜTZMACHER<sup>[52]</sup> stellte die Hypothese auf, dass die Stabilisierung solcher *s-cis*-Phosphazide kinetischer Natur ist und darauf basiert, dass durch die Koordination des α-N-Atoms an ein elektrophiles Zentrum, die notwendige Umhybridisierung der Stickstoffatome für eine potentielle N<sub>2</sub>-Eliminierung erschwert wird. Erst kürzlich wurde die Synthese des ersten Seltenerdmetall-Phosphazids **18** beschrieben.<sup>[54]</sup> Der gefundene Koordinationsmodus an das Lutetiumzentrum ist chelatartig in einer *s-trans*-Konformation über das α-N- und γ-N-Atom, wobei die Bindungslängen jeweils rein dativen N<sub>imino</sub>→Lu-Bindungen entsprechen.



## 2.3 Darstellung, Struktur und thermischer Zerfall von Cp-Phosphaziden der Alkalimetalle

### 2.3.1 Deprotonierung von Cp-Phosphinen

Für die Darstellung der Lithium-phosphanylcyclopentadienide wurde in Analogie zu literaturbekannten Synthesen<sup>[55]</sup> Butyllithium verwendet. Es wurden entweder bei 0°C aliphatische Lösungsmittel (Pentan oder Hexan) oder bei -78°C Tetrahydrofuran verwendet. Während die Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln deutlich langsamer abläuft und sogar gegebenenfalls bei wenig aciden Cp-Phosphinen wie z. B.  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$  erst bei höheren Temperaturen eine Reaktion beobachtet wird, bietet diese Methode den Vorteil, dass die Lithium-phosphanylcyclopentadienide direkt abfiltriert werden können (in THF sind Lithium-phosphanylcyclopentadienide i. d. R. löslich). Anders als in der Literatur beschrieben, wurde für die Darstellung der analogen Kaliumsalze nicht  $KH$ ,<sup>[56]</sup> sondern das deutlich reaktivere, besser lösliche Benzylkalium verwendet. Dadurch verläuft die Reaktion deutlich schneller (1-2 h statt 2 d) und es werden i. d. R. etwas höhere Ausbeuten erzielt. Die Alkalimetall-phosphanylcyclopentadienide zeigen im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum Signale, die entweder hochfeldverschoben zu ihren korrespondierenden Cp-Phosphinen erscheinen oder etwa gleichauf mit dem Isomer mit vinylic substituiertem Phosphorfragment liegen, welches am stärksten hochfeldverschoben ist (siehe Schema 3).



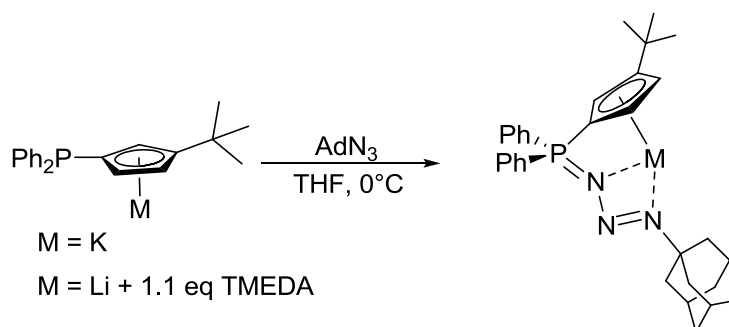
**Schema 3:** Darstellung der Lithium- und Kalium-phosphanylcyclopentadienide (angegebene chemische Verschiebungen beziehen sich auf die Signale im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum; Lösungsmittel:  $d^5$ -Py).

Dabei erscheinen die Resonanzen für das Lithium- und das Kaliumsalz in  $d^5$ -Py bei etwa gleichen Verschiebungswerten. Nur bei dem Lithiumsalz des dimethylaminosubstituierten Cp-Phosphins  $Li[C_5Me_4P(NMe_2)_2]$  wird sogar ein Tieffeldshift von fast 10 ppm beobachtet. Bereits bei der  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung des neutralen Cp-Phosphins  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$  war festgestellt worden, dass sich die Verschiebungen für das Isomer mit vinylic gebundenem Phosphoratom kaum von der des Isomers mit allylic gebundenen Phosphoratom unterscheidet. Dieser Befund wurde darauf zurückgeführt, dass das durch die beiden  $NMe_2$ -Gruppen elektronisch gesättigte Phosphoratom so gut wie nicht in Konjugation

mit dem butadienanalogen System des Cp-Rings steht. Auf Basis dieser Überlegung wäre es verwunderlich, wenn eine Koordination des Cp-Rings an ein Lithiumion so weitreichende Konsequenzen auf die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum hätte. Plausibel wird der Tieffeldshift für die Lithiumverbindung auf Basis einer direkten Wechselwirkung des elektronenreichen Phosphoratoms mit einem Lithiumion z. B. im Rahmen einer Dimerbildung<sup>[57]</sup> (auch Oligomere wären durchaus möglich; siehe Kapitel 8, Abschnitt Ligandensynthese).

Durch die Koordination an das Lithiumion wird die Elektronendichte am Phosphoratom konsequenterweise erniedrigt und das entsprechende Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu tieferem Feld verschoben. Diese Hypothese wird dadurch untermauert, dass bei der Deprotonierung von  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2$  mit BuLi bei RT im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mehrere Zwischenprodukte auftreten, erkennbar an breiten Signalen, die um 2-4 ppm tieffeldverschoben zum neutralen Cp-Phosphin Resonanzen zeigen. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei den intermediär gebildeten Spezies um Bindungsisomere handelt, die bei der Präkoordination an das Lithiumion entstehen können. Erst nach 24-stündigem Erhitzen bei 55°C wird nur noch das Signal für das entsprechende Lithiumsalz erhalten. Die notwendigen hohen Temperaturen für die Deprotonierung sowie die Annahme einer Dimerbildung stützen das Bild einer sehr basischen und nukleophilen Cp-Phosphin-Einheit.

### 2.3.2 Erste Stufe der neuen Variante einer STAUDINGER-Reaktion



**Schema 4:** Darstellung der stabilen Alkalimetall-Phosphazide  $\text{M}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $\text{M} = \text{K}, \text{Li}$ .

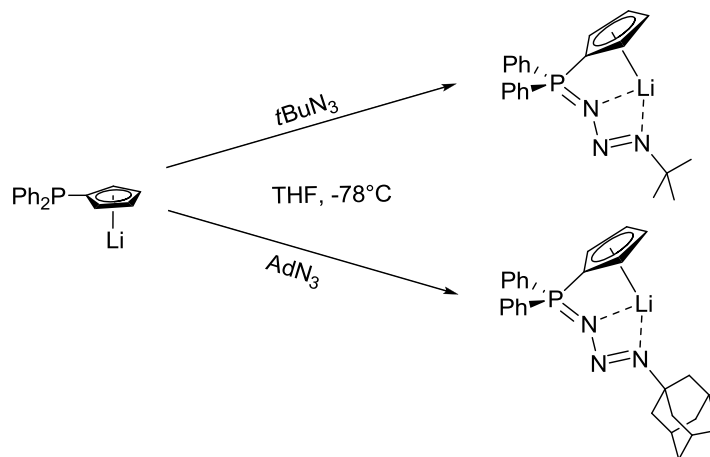
Für die erste Stufe der neuen Variante der STAUDINGER-Reaktion wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, wie sie für die normale STAUDINGER-Reaktion zum Aufbau von CpPN-Liganden etabliert worden sind. Bei der Reaktion von  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2)$  mit  $\text{AdN}_3$  wurde als Reaktionsprodukt ein hexan- und toluolunlöslicher Feststoff erhalten, der im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 18.8 \text{ ppm}$  ( $\text{d}^5\text{-Py}$ ) aufweist. Die chemische Verschiebung ist in etwa gleichauf mit derjenigen des protonierten Liganden **L9-H**<sup>\*</sup> ( $\delta_{\text{P}} = 18.4 \text{ ppm}$ ; THF). Bereits anhand des Verschiebungsbereiches und der nicht beobachteten Gasentwicklung bei der Reaktion zwischen  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2)$  und  $\text{AdN}_3$  konnte eine direkte  $\text{N}_2$ -Eliminierung zum Kaliumsalz des Liganden **L9** als sehr unwahrscheinlich deklariert werden. Die chemische Verschiebung des erhaltenen Produktes im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt stattdessen in dem Bereich, der für Phosphazide erwartet

\* **L9** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NAd}$ .

wird.<sup>[41]</sup> Die Bildung einer Molekülstruktur mit intakter PNNN-Einheit wird auch durch den hohen Stickstoffanteil in der Elementaranalyse und der fehlenden Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung für das  $\alpha$ -Ad-Kohlenstoffatom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt.

Die analoge Umsetzung mit  $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2)$  verlief zwar selektiv, aber unvollständig. Durch Zugabe von 1.10 eq TMEDA konnte die Reaktivität des Lithiumorganyls soweit gesteigert werden,<sup>[58]</sup> dass ein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Als Reaktionsprodukt wurde erneut ein hexanunlöslicher Feststoff erhalten, der im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 22.1 ppm ( $\text{d}^5\text{-Py}$ ) zeigt. Gegenüber der entsprechenden Kaliumverbindung ist das Signal etwas zu tieferem Feld verschoben. Die analytischen Daten sprechen auch hier für das Vorliegen einer Phosphazido-Verbindung (siehe Tabelle 3).

Bei den analogen Umsetzungen des sterisch weniger anspruchsvollen Cyclopentadienyl-Derivats  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)$  mit  $\text{tBuN}_3$  und  $\text{AdN}_3$  konnte auf die Zugabe von TMEDA verzichtet werden. Es wurden ebenfalls selektiv die Phosphazide erhalten. Die Reaktionsprodukte  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  und  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Resonanzen bei 22.0 ppm ( $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und 22.2 ppm ( $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ ,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ).



**Schema 5:** Darstellung der Lithiumphosphazide  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  und  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ .

Weitere analytische Parameter finden sich zusammen mit denen der Verbindungen  $\text{M}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Li}$ ) in Tabelle 3. Ein interessanter Aspekt ist die Tatsache, dass die Reaktivität von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)$  unter diesen Bedingungen nicht als potentielle Nebenreaktion zu einer baseninduzierten Zersetzung von *tert*-Butylazid führt.

Alle vier Verbindungen zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Resonanzen im gleichen Verschiebungsbereich. Das Kaliumsalz  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  ist erwartungsgemäß geringfügig zu höherem Feld verschoben. In der Elementaranalyse zeigen alle diesbezüglich untersuchten Verbindungen einen hohen Stickstoffanteil, der in allen Fällen für die entsprechende Phosphazido-Verbindung zu erwarten wäre und eine intakte PNNN-Einheit indiziert.

Neben der für alle vier Verbindungen beobachteten fehlenden Signalaufspaltung für das  $\alpha$ -Ad-Kohlenstoffatom (keine Kopplung zum Phosphoratom) im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind zudem die Signale für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom signifikant zu tieferem Feld verschoben. Der Verschiebungsbereich der *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome in den untersuchten CpPN-phosphaziden liegt zwischen 86.7–92.0 ppm, während die CpPN-Ligandensysteme z. B.

Verschiebungswerte zwischen 72.1-86.7 ppm aufweisen.<sup>[59]</sup> Dadurch, dass in der Phosphazid-Einheit hohe Ladungsdichten auftreten (siehe Tabelle 2) zeigen sich im IR-Spektrum starke Banden für die  $\nu(\text{NNN})$ - und  $\nu(\text{PN})$ -Valenzschwingung sowie für die  $\delta(\text{NNN})$ -Deformationsschwingung. Die Banden für das Kaliumsalz  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  sind gegenüber den Banden für die Lithiumsalze  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  und  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  tendenziell zu höheren Wellenzahlen verschoben (siehe Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Ausgewählte analytische Daten der dargestellten Phosphazide.

	$\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$	$\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$	$\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$	$\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$
<b>NMR</b>				
$\delta_{\text{P}}$ / ppm	18.8 <sup>1</sup>	22.1 <sup>1</sup>	22.0 <sup>2</sup>	22.2 <sup>1</sup>
$\delta_{\text{C}}$ / ppm ( <i>ipso</i> -C <sub>Cp</sub> )	90.4	86.7	92.0	89.7
<b>CHN</b>				
N <sub>berechnet</sub> / %	8.05	-	11.83	9.69
N <sub>gefunden</sub> / %	7.59	- <sup>3</sup>	10.85	9.32
<b>IR</b>				
$\nu(\text{NNN})^4$ / cm <sup>-1</sup>	1109	- <sup>5</sup>	1073	1091
$\nu(\text{PN})^4$ / cm <sup>-1</sup>	1081	-	1031	1037
$\delta(\text{NNN})^4$ / cm <sup>-1</sup>	788	-	751	742

<sup>1</sup> = NMR-Lösungsmittel, d<sup>5</sup>-Py; <sup>2</sup> = NMR-Lösungsmittel, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>3</sup> = es wurde keine Elementaranalyse durchgeführt; <sup>4</sup> = die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Literaturangaben von HAYMORE *et al.* ( $\text{WBr}_2(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{PNNN})p\text{-Tol}$ :  $\nu(\text{NNN}) = 1130 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{PN}) = 1032 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NNN}) = 864 \text{ cm}^{-1}$ );<sup>[47]</sup> <sup>5</sup> = es wurde kein IR-Spektrum aufgenommen.

### 2.3.3 Struktur motive von Alkalimetall-Phosphaziden

Die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten geben klare Hinweise auf das Vorliegen einer intakten Phosphazid-Einheit. Allerdings ist die Interpretation des Koordinationsmodus der Cp-Phosphazid-Einheit an das Alkalimetallion auf Basis der spektroskopischen Daten schwierig. Wie in Kapitel 8 (Abschnitt Ligandensynthese) gezeigt wurde, sind viele verschiedene Koordinationsmodi und vor allem Struktur motive im Festkörper möglich. Zur Untersuchung der Struktureigenschaften der Cp-Phosphazide wurden repräsentativ von einer Lithium- ( $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$ ) und einer Kaliumverbindung ( $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ ) Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die Züchtung von Einkristallen gelang für die Verbindung  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  aus toluolischer Lösung bei -30°C und für die Verbindung  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  aus DCM-Lösung bei -30°C.

Zunächst soll die Molekülstruktur von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  diskutiert werden. Relevante Bindungslängen und -winkel sowie Torsionwinkel der Verbindung finden sich in Tabelle 4. Eine Darstellung der Molekülstruktur ist in Abbildung 8 wiedergegeben.  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Kristallpackung von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  befindet sich zusätzlich ein Toluol-Molekül pro asymmetrische Einheit.

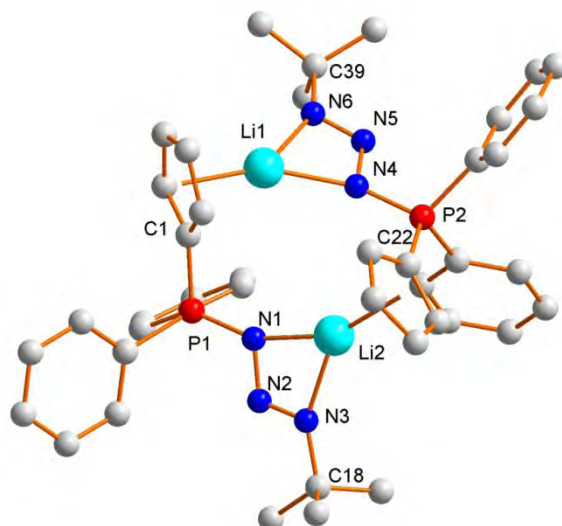


Abbildung 8: Molekülstruktur von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$ .

In  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$  fungiert die Cp-Heteroallyl-Einheit als verbrückender Ligand zwischen zwei Lithiumzentren. Dabei sind an jedes Lithiumion in annähernd linearer Anordnung ( $\angle(\text{N5-Li1-Cp}(1)_{(\text{zentroid})}) = 169.4^\circ$  und  $\angle(\text{N2-Li2-Cp}(2)_{(\text{zentroid})}) = 170.7^\circ$ ), sowohl eine Phosphazido-Baugruppe  $\eta^2$  über das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -N-Atom als auch eine Cp-Einheit in  $\eta^5$ -Mannier gebunden. Formal hat das Lithiumion, wenn davon ausgegangen wird, dass die Cp-Einheit drei Koordinationsstellen einnimmt und die Triazenido-Einheit zwei, eine Koordinationszahl von 5 und ist damit koordinativ gesättigt. Wenn die Cp-Einheit aufgrund der  $\eta^5$ -Koordination als ein Ringlelement interpretiert wird, dann ist das Lithiumion in ein Achtringmotiv eingebettet. Durch den niedrigen VAN-DER-WAALS-Radius des Lithiums ( $1.82 \text{ \AA}$ )<sup>[60]</sup> ist der  $\text{C}_{\text{Cp}}(\text{ipso})\text{-P-N}$ -Winkel gegenüber dem idealen Tetraederwinkel etwas verkleinert ( $\angle(\text{C22-P2-N4}) = 105.9(1)^\circ$  und  $\angle(\text{C1-P1-N1}) = 106.5(1)^\circ$ ) und die beiden linear koordinierten Cp-Li-NNN-Einheiten sind gegeneinander verdreht, was sich an dem Winkel  $\angle(\text{E}(\text{Li1/N4/N5/N6})\text{-E}(\text{Li2/N1/N2/N3}))$  von  $68.2^\circ$  bemessen lässt.

Die großen Abstände zwischen dem  $\alpha$ -N-Atom beider Phosphazid-Einheiten zu dem jeweils benachbarten  $\eta^5\text{:}\eta^2$ -koordiniertem Lithiumion von  $d(\text{Li1-N1}) = 3.769(4) \text{ \AA}$  bzw.  $d(\text{Li2-N4}) = 3.736(4) \text{ \AA}$  zeigen, dass keine weitere intramolekulare Koordination stattfindet, die die Ringspannung noch mehr erhöhen würde. Das Phosphazid ist nahezu ideal in der *s-trans*-Konformation fixiert ( $\angle(\text{P2-N4-N5-N6}) = 172.2(1)^\circ$  und  $\angle(\text{P1-N1-N2-N3}) = 176.7^\circ$ ). Der Bindungsabstand  $\text{Cp}(1)_{(\text{zentroid})}\text{-Li1}$  liegt mit  $1.952(3)$  bzw.  $1.960(3) \text{ \AA}$  in dem zu erwartenden Bereich für eine  $\eta^5$ -Koordination ( $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Li}) = 1.97 \text{ \AA}$  in  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ;<sup>[61]</sup>  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Li}) = 1.92 \text{ \AA}$  in  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{tmeda})]$ ;<sup>[62]</sup>  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-Li}) = 2.06 \text{ \AA}$  in  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)(12\text{-Krone-4})]$ ;<sup>[63]</sup> Die  $\eta^5$ -Koordination des Cp-Fragments an das Lithiumkation kann durch ähnliche Li- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Abstände ( $d(\text{Li-C}_{\text{Cp}}) = 2.230(4)\text{-}2.343(3) \text{ \AA}$ ) und die schwache Ausprägung der  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängenalternanz  $\Delta_{\text{max}}(\text{Cp}) = 0.03(1)$  bzw.  $0.05(1) \text{ \AA}$  belegt werden.

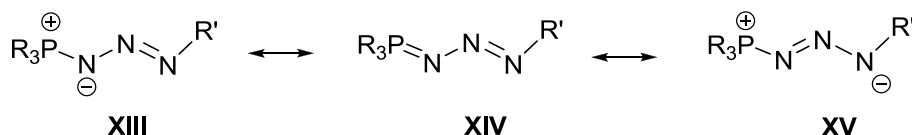
**Tabelle 4:** Relevante Bindungslängen in Å und -winkel sowie Torsionswinkel in ° der Verbindung Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>tBu).

	Ligand 1		Ligand 2
Cp(2) <sub>(zentroid)</sub> -Li2	1.960(3)	Cp(1) <sub>(zentroid)</sub> -Li1	1.952(3)
Li2-N1	2.052(3)	Li1-N4	2.094(3)
Li2-N2	2.535(3)	Li1-N5	2.576(4)
Li2-N3	2.091(3)	Li1-N6	2.115(4)
P1-N1	1.628(2)	P2-N4	1.642(2)
N1-N2	1.390(2)	N4-N5	1.377(3)
N2-N3	1.255(2)	N5-N6	1.264(2)
P1-C <sub>Ph</sub> <sup>5</sup>	1.799(4)	P2-C <sub>Ph</sub> <sup>5</sup>	1.801(4)
N6-C39	1.488(3)	N3-C18	1.491(3)
P2-C22	1.732(2)	P1-C1	1.735(2)
Li2-N4	3.736(4)	Li1-N1	3.769(4)
C <sub>Cp</sub> (2)-CCp(2) <sup>6</sup>	1.41(2)	C <sub>Cp</sub> (1)-CCp(1) <sup>6</sup>	1.41(1)
Δ <sub>max</sub> (Cp)	0.05(1)	Δ <sub>max</sub> (Cp) <sup>7</sup>	0.03(1)
N1-Li2-N3	62.7(1)	N6-Li1-N4	61.4(1)
N1-N2-N3	109.1(1)	N4-N5-N6	109.0(2)
N2-Li2-Cp(2) <sub>(zentroid)</sub>	170.7(2)	N5-Li1-Cp(1) <sub>(zentroid)</sub>	169.4(2)
C1-P1-N1	106.5(1)	C22-P2-N4	105.9(1)
P1-N1-N2-N3	176.7(1)	P2-N4-N5-N6	172.2(1)
		E(Li1/N4/N5/N6)-	68.2(1)
		E(Li2/N1/N2/N3) <sup>8</sup>	

<sup>5</sup> = jeweils gemittelte Bindungslängen der beiden P-C<sub>Ph</sub>-Bindungen; <sup>6</sup> = gemittelte Bindungslänge aus allen C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub> der jeweiligen Einheit; <sup>7</sup> = maximale C<sub>Cp</sub>-C<sub>Cp</sub>-Bindungslängendifferenz; <sup>8</sup> E = Ebene.

Ein strukturell sehr interessanter Aspekt sind die Li-N-Bindungsabstände, die für das α-N-Atom mit d(Li1-N4) = 2.094(3) Å und d(Li2-N1) = 2.052(3) Å etwas kleiner sind als für das γ-N-Atom mit d(Li1-N6) = 2.115(4) Å und d(Li2-N3) = 2.091(3) Å. Dies steht im Einklang mit den Berechnungen von GRÜTZMACHER *et al.*,<sup>[52]</sup> die für *s-trans*-Phosphazide eine deutlich höhere Ladungsdichte am α-N-Atom gefunden haben. Die Li-N-Abstände sind signifikant kleiner als diejenigen, welche für rein koordinative Bindungen (d(Li-N) = 2.142(8) bzw. 2.119(10) Å in [Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)(tmeda)]<sup>[64]</sup> oder für strukturell verwandte Lithium-triazenide gefunden werden (d(Li-N) = 2.070-2.181 Å in [Li(*p*-TolNNN*p*-Tol)(Et<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>).<sup>[65]</sup> Lithiumverbindungen mit amidisch gebundenen Stickstoffatomen in der KZ = 5 zeigen hingegen deutlich kürzere Bindungsabstände (z. B. d(Li-N) = 1.950 Å in Li(NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)(12-Krone-4)).<sup>[66]</sup> Eine Substanzklasse, bei denen vergleichbare Li-N-Bindungsabstände gefunden werden, sind Amidinato-Komplexe (z. B. d(Li-N) = 2.042-2.118 Å in [(Li{(Bu)C(NtBu)<sub>2</sub>})<sub>2</sub> · LiOH · THF]<sub>2</sub>;<sup>[67]</sup> d(Li-N) = 2.021(5)/2.023(5) Å in [Li{(Ph)C(NSiMe<sub>3</sub>)(NR<sup>\*</sup>)(tmeda)}] (R<sup>\*</sup> = Myrtanyl)).<sup>[68]</sup> Der Bisswinkel der η<sup>2</sup>-koordinierten Phosphazido-Einheit beträgt ∠(N6-Li1-N4) = 61.4(1)° bzw. ∠(N1-Li2-N3) = 62.7(1)° und ist damit vergleichbar zum gefundenen Wert für das literaturbekannte Lithium-triazenid [{Li(*p*-TolNNN*p*-Tol)(Et<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> mit ∠(N-Li-N) = 61.8(5)°,<sup>[65]</sup> aber deutlich kleiner als der Bisswinkel, der z. B. in entsprechenden Amidinaten gefunden wird (∠(N-Li-N) = 66.6(1)° in [Li(Me<sub>3</sub>SiNC(Ph)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(Et<sub>2</sub>O))].<sup>[69]</sup> Damit verknüpft ist eine nicht unerhebliche Chelatspannung, wodurch die Winkel ∠(N4-N5-N6) = 109.0(2)° und

$\angle(\text{N4-N5-N6}) = 109.1(1)^\circ$ , an dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffatom N5 herabgesetzt werden. Die PNNN-Einheit befindet sich nahezu in einer Ebene ( $\angle(\text{P2-N4-N5-N6}) = 172.2(1)^\circ$  bzw.  $\angle(\text{P1-N1-N2-N3}) = 176.7(1)^\circ$ ) und die Winkelsumme der Atome N1/N3/N4 und N6 liegt zwischen  $358\text{--}360^\circ$ , was ein klares Indiz für ein konjugiertes System mit  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffatomen darstellt. Drei relevante mesomere Grenzstrukturen sind für das Phosphazid-Gerüst zu diskutieren (Schema 6).<sup>[51]</sup>



Schema 6: Resonanzstrukturen in der Phosphazid-Einheit.

Die gefundenen Bindungslängen in der Phosphazid-Einheit mit  $d(\text{P2-N4}) = 1.642(2)$  bzw.  $d(\text{P2-N4}) = 1.628 \text{ \AA}$  und  $d(\text{N4-N5}) = 1.377(3)$  bzw.  $d(\text{N1-N2}) = 1.390(2) \text{ \AA}$  sowie  $d(\text{N5-N6}) = 1.264(2)$  bzw.  $d(\text{N2-N3}) = 1.255(2) \text{ \AA}$  in Kombination mit den Bindungslängen der  $\alpha$ -N-Atome zum Lithiumzentrum zeigen deutlich die Dominanz der Grenzstruktur **XIII**. Ein vergleichbares Bindungslängenmuster findet sich im Lutetiumkomplex **18** (Abbildung 7, Kapitel 2.2), bei dem die Phosphazid-Einheit auch im gleichen Koordinationsmodus an das Metallzentrum gebunden ist:  $d(\text{P-}\alpha\text{-N}) = 1.669(9) \text{ \AA}$ ,  $d(\alpha\text{-N-}\beta\text{-N}) = 1.377(11) \text{ \AA}$ ,  $d(\beta\text{-N-}\gamma\text{-N}) = 1.261(11) \text{ \AA}$ .<sup>[54]</sup>

Die sterisch anspruchsvollen phosphorgebundenen Reste sind propellerartig gegeneinander verdrillt. Für die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsabstände zu den Kohlenstoffatomen der Phenyl-Reste werden Werte erhalten, die im Bereich von P-C-Einfachbindungen liegen. Die Längen der P-C<sub>Cp</sub>-Bindungen liegen im typischen Bereich von P-C-Bindungslängen resonanzstabilisierter *P*-Ylide.<sup>[70]</sup>

Das für die Verbindung  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$  gefundene Strukturmotiv ist bisher in vergleichbarer Form ohne zusätzlich koordiniertes Lösungsmittel nicht in der Literatur beschrieben worden. Als strukturell naher Verwandter kann die Verbindung **19** angesehen werden (Abbildung 9), bei der ebenfalls zwei Cp-Heteroallyl-Chelat-Liganden an insgesamt vier Lithiumionen koordiniert sind, wobei zusätzlich ein TMEDA-Molekül als Ligand fungiert.<sup>[17]</sup> Zusammen mit den von LICHTENBERG<sup>[57a]</sup> und HILLESHEIM<sup>[57b]</sup> beschriebenen dimeren Cp-Phosphonioylid-Strukturen **20** und **21** handelt es sich demnach um einen neuen Strukturtypen für Alkalimetall-cyclopentadienide.

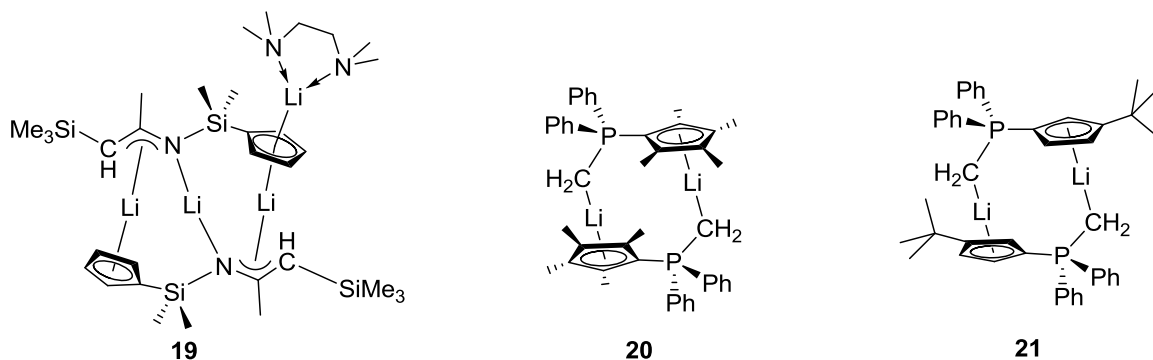
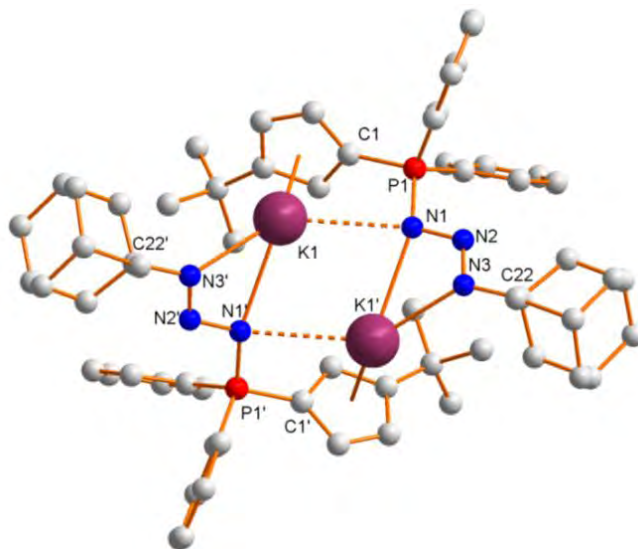


Abbildung 9: Dimere Struktur motive für Lithium-cyclopentadienide mit zusätzlicher verlinkter Donorfunktion.

Die Molekülstruktur von  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ , die in Abbildung 10 dargestellt ist, unterscheidet sich interessanterweise in wesentlichen Aspekten von der beschriebenen Struktur von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$ . Relevante Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel finden sich in Tabelle 5. Es soll an dieser Stelle zunächst darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Strukturlösung und Verfeinerung durch undefinierbare Restelektronendichte erschwert wurde. Es wurde eine Datenkorrektur mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des Platon-Programmpaketes durchgeführt. Dennoch wurde nur ein  $R_1$ -Wert von 9.88% erzielt, was auf einen insgesamt schlechten Datensatz hindeutet. Das in Abbildung 10 dargestellte Strukturmotiv sowie der Koordinationspolyeder des Cp-Phosphazids um das Kaliumatom können eindeutig zugeordnet werden. Die gefundenen Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel sind jedoch mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet und somit nur bedingt für eine detaillierte Strukturdiskussion geeignet. Aus diesem Grund sollen im Folgenden auch nur die wichtigsten Bindungsparameter besprochen werden.

$\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer in der monoklinen Raumgruppe I 2/a mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Kaliumion wird mit einer Haptizität von fünf durch die Cp-Einheit und mit einer Haptizität von zwei über das  $\alpha$ -N- und  $\gamma$ -N-Atom der Phosphazid-Einheit koordiniert. Zusätzlich findet eine schwache Koordination über das  $\alpha$ -N-Atom der anderen Phosphazid-Einheit statt, welche mit dem Cp-Ring verlinkt ist, der an das Kaliumion gebunden ist. Insgesamt beträgt die Koordinationszahl am Kaliumion demnach 6, womit sich das Koordinationspolyeder als stark verzerrt oktaedrisch interpretieren lässt.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur von  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ .

Der Ligand besitzt in dieser Verbindung sowohl eine verbrückende als auch eine chelatisierende Funktion, wobei erstere eindeutig dominiert. Dies ergibt sich aus der Betrachtung der Kalium-Stickstoffabstände, die zum chelatartig koordinierten  $\alpha$ -N-Atom  $d(\text{K1}, \text{N1}) = 3.24(1) \text{ \AA}$  betragen und zu den N-Atomen der  $\eta^2$ -koordinierten Phosphazid-Einheit  $d(\text{K1}, \text{N3}) = 2.73(1) \text{ \AA}$  sowie  $d(\text{K1}, \text{N3}) = 2.93(1) \text{ \AA}$ . Die Bindungslängen für die K-N-Abstände zur  $\eta^2$ -koordinierten Einheit liegen etwas niedriger als die, die in dem Kaliumtriazenid  $[\{\text{K}(p\text{-TolNNN}p\text{-Tol})(\text{Et}_2\text{O})\}_4]$  gefunden werden ( $2.824\text{--}2.978 \text{ \AA}$ ).<sup>[65]</sup> Durch die



$\mu$ -verbrückende Funktion des  $\alpha$ -N-Atoms ist der Abstand zum Kaliumatom deutlich länger als für das  $\gamma$ -N-Atom der  $\eta^2$ -koordinierten Einheit. Während der Abstand zum  $\gamma$ -N-Atom in dem Bereich liegt, der für verbrückende Amido-Donoren gefunden wird (z. B.  $d(\text{N-K}) = 2.770\text{--}2.803 \text{ \AA}$  in  $\text{K}(\text{hmds})$ );<sup>[71]</sup>  $d(\text{N-K}) = 2.78\text{--}2.81 \text{ \AA}$  in  $\text{K}[\text{trans-N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{SiMe}_3)]$ ;<sup>[72]</sup> ist der Abstand zum  $\alpha$ -N-Atom sogar etwas länger als in Verbindungen mit neutralen Donoren (z. B.  $d(\text{N-K}) = 2.82(1)\text{--}3.06(1) \text{ \AA}$  in  $[\text{K}(\text{Flu})(\text{tmeda})_2]$ ).<sup>[73]</sup>

**Tabelle 5:** Relevante Bindungslängen in  $\text{\AA}$  und -winkel sowie Torsionswinkel in  $^\circ$  der Verbindung  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ .

Bindungslängen / $\text{\AA}$		Winkel / $^\circ$	
$\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-K1}$	2.74	$\text{N1-K1-N3}$	45.3(2)
$\text{K1},\text{-N1},,$	3.24(1)	$\text{N1-N2-N3}$	112.7(5)
$\text{K1},\text{-N3}$	2.73(1)	$\text{N1-K1-Cp}_{(\text{zentroid})}$	76.5(1)
$\text{K1},\text{-N1}$	2.93(1)	$\text{C}_{\text{Cp}(\text{ipso})}\text{-P-N}$	108.1(3)
$\text{P1-N1}$	1.66(1)		
$\text{N1-N2}$	1.37(1)	$\text{P2-N4-N5-N6}$	178.9(4)
$\text{N2-N3}$	1.26(1)	$\text{E}(\text{K1/N1/N2/N3})\text{-}$	67.7(2)
$\text{P-C}_{\text{Ph}}^9$	1.81(1)	$\text{E}(\text{K1},\text{'N1'/'N2'/'N3'})^{12}$	
$\text{N3-C22}$	1.50(1)		
$\text{P1-C1}$	1.74(1)		
$\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}^{10}$	1.41(5)		
$\Delta_{\text{max}}(\text{Cp})^{11}$	0.04(1)		

<sup>9</sup> = gemittelte Bindungslänge der beiden  $\text{P-C}_{\text{Ph}}$ -Bindungen; <sup>10</sup> = gemittelte Bindungslänge aus allen  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungen der jeweiligen Einheit; <sup>11</sup> = maximale  $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Bindungslängendifferenz der jeweiligen Cp-Einheit; <sup>12</sup> E = Ebene.

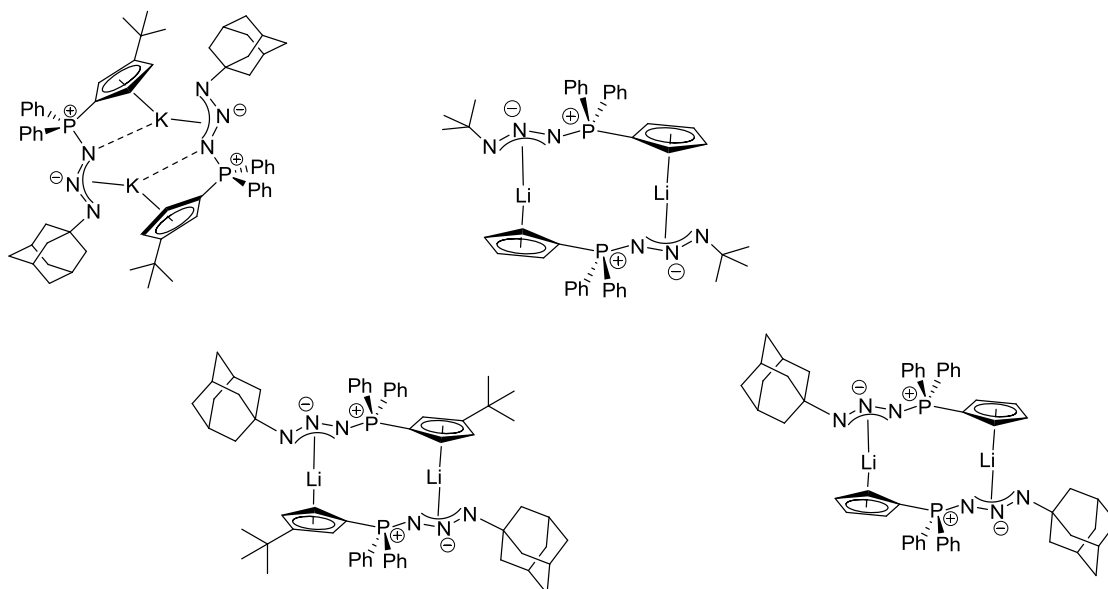
Der Abstand des Kaliumions zum chelatartig gebundenen  $\alpha$ -N-Atom ist vergleichbar mit schwach koordinativen Bindungen wie sie z. B. in Komplexen mit Kryptanden gefunden werden (z. B.  $d(\text{N-K}) = 3.15\text{--}3.37 \text{ \AA}$  in  $[\text{KI}(3,3,3\text{-Kryptand})]$ ).<sup>[74]</sup> Der Bindungsabstand vom Zentrum des Cp-Rings des CpPN-Chelatliganden zum Kaliumatom beträgt  $d(\text{Cp}(1)_{(\text{zentroid})}\text{-K1}) = 2.74 \text{ \AA}$  und liegt damit im zu erwartenden Bereich für eine  $\eta^5$ -koordinierte Cp-Einheit (z. B.  $d(\text{Cp}_{(\text{zentroid})}\text{-K}) = 2.78 \text{ \AA}$  in  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)$ ).<sup>[75]</sup> Infolge der Verbrückung werden  $\text{K1-K1},\text{-Abstände}$  gefunden, die mit  $3.72(1) \text{ \AA}$  deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen ( $5.5 \text{ \AA}$ ).<sup>[60]</sup> Der Bisswinkel zum CpPN-Chelatliganden beträgt  $\angle(\text{N1-K1-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 76.5(1)^\circ$  und ist damit vergleichbar zu dem Bisswinkel der für das Kaliumsalz des Liganden **L7** ( $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ ) gefunden wird ( $\angle(\text{N1-K1-Cp}_{(\text{zentroid})}) = 78.0(1)^\circ$ ) (siehe Kapitel 8, Abschnitt Ligandensynthese). Die chelatisierende Funktion der Phosphazido-Einheit geht einher mit einem kleineren Winkel am mittleren Stickstoffatom ( $\angle(\text{N1-N2-N3}) = 112.7(5)^\circ$ ) und einem gegenüber der analogen Lithiumverbindung ( $\angle(\text{N-Li-N}) = 61.4\text{--}66.6^\circ$ ) nochmals deutlich kleineren Bisswinkel  $\angle(\text{N1-K1-N3})$  von  $45.3(2)^\circ$ . Der kleine Bisswinkel macht deutlich, warum in literaturbekannten Triazenido-<sup>[65]</sup> und Amidinato-Kaliumverbindungen<sup>[76]</sup> i. d. R. das Kaliumatom über ein ausschließlich verbrückendes Heteroallyl-System koordiniert ist. In den Verbindungen, wo auch chelatisierende Bindungsanteile eine Rolle spielen, werden aber ähnlich kleine Bisswinkel gefunden (z. B.  $\angle(\text{N-K-N}) = 48.11(5)^\circ$  in  $[\text{K}\{\text{CyNC}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)\text{NCy}\}]_2$ ).<sup>[77]</sup> Durch den im Vergleich zum Lithiumatom deutlich größeren VAN-DER-WAALS-Radius des

Kaliums ( $2.74 \text{ \AA}$  gegenüber  $1.82 \text{ \AA}$ )<sup>[60]</sup> liegt der  $C_{\text{Cp(ipso)}}\text{-P-N}$ -Winkel mit  $108.1(3)^\circ$  sehr nahe am idealen Tetraederwinkel. Dennoch liegt aufgrund der Vermeidung einer sterisch ungünstigen Wechselwirkung zwischen *tert*-Butyl-Cp-Einheit und dem Adamantylring eine starke Verdrillung der beiden CpPNNN-Einheiten gegeneinander vor, die sich am Winkel, zwischen den zwei Ebenen, die jeweils von der Triazenido-Einheit und dem Kaliumion eingenommen werden, bemessen lässt ( $\angle(E(K1/N1/N2/N3)\text{-}E(K1,./N1,./N2,./N3,)) = 67.7(2)^\circ$ ).

Die Phosphazid-Baugruppe zeigt eine zu der Verbindung  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$  vergleichbare Bindungslängenalternanz auf ( $d(\text{P1-N1}) = 1.66(1) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{N1-N2}) = 1.37(1) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{N2-N3}) = 1.26(1) \text{ \AA}$ ), die starke Hinweise auf die Dominanz der Resonanzstruktur **VIII** gibt (siehe Schema 6). Nur die P-N-Bindung ist um  $0.2 \text{ \AA}$  elongiert, was auf die verbrückende Funktion des  $\alpha$ -N-Atoms zurückzuführen ist.

Die propellerartige Verdrillung der phosphorgebundenen Reste sowie die Längen der P-C-Bindungen, um das Phosphoratom sind in der gleichen Größenordnung wie für die Verbindung  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$ . Gleiches gilt für die Abstände und die maximale Bindungslängendifferenz der  $C_{\text{Cp}}\text{-}C_{\text{Cp}}$ -Bindungen im Cp-Ring.

Die Molekülstrukturen von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$  und  $\text{K}(\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  lassen sich durch die in Abbildung 11 gezeigten Strukturformeln wiedergeben. Das gefundene Strukturmotiv für die Verbindung  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$  lässt sich auch auf andere Beispiele dieser Verbindungsklasse wie  $\text{Li}(\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  und  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  übertragen. Durch die Bildung dimerer Einheiten sind die Lithiumionen koordinativ abgesättigt, was erklärt, warum NMR-spektroskopisch auch in Lösung keine Koordination von Pyridin an das Lithiumzentrum beobachtet werden konnte.



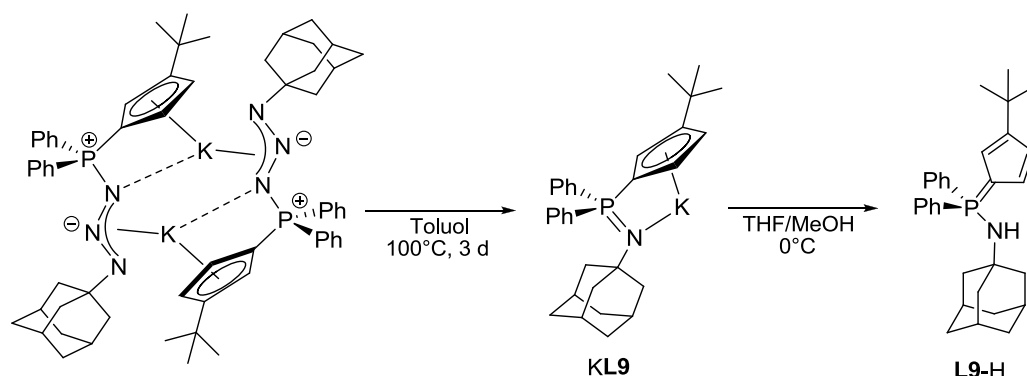
**Abbildung 11:** Molekülstrukturen der dargestellten Alkalimetall-Cp-Phosphazide.

Das strukturell charakterisierte Kalium-Cp-Phosphazid zeigt einen hohen strukturellen Verwandtschaftsgrad zu seinen Lithium-Analoga, wobei zusätzlich eine Koordinationsstelle durch ein verbrückend fungierendes Stickstoffatom besetzt wird. Phosphazide der

Alkalimetalle sind weder strukturell bekannt noch ist deren Darstellung in der Literatur bisher beschrieben worden. Mit den hier dargestellten und strukturell charakterisierten Cyclopentadienyl-Phosphazido-Alkalimetall-Verbindungen wird demnach eine neue Substanzklasse beschrieben.

### 2.3.4 Zweite Stufe der neuen Variante einer STAUDINGER-Reaktion

Hinsichtlich des praktischen Nutzens der anionischen Variante der STAUDINGER-Reaktion für die Synthese schwer zugänglicher CpPN-Ligandensysteme ist es von entscheidender Bedeutung, ob sich aus den Alkalimetall-phosphaziden die entsprechenden Alkalimetallsalze der CpPN-Liganden generieren lassen. Gerade aus koordinierten Phosphazid-Einheiten ist der thermische Zerfallsweg *via* N<sub>2</sub>-Eliminierung zum Phosphazen nicht immer der bevorzugte Reaktionspfad.<sup>[48,78]</sup> Für die thermisch induzierte Zersetzung von K(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) wurde zunächst THF als Lösungsmittel gewählt. Nach dreitägigem Erhitzen bei 55°C hatten sich signifikante Mengen des gewünschten Kaliumsalzes gebildet:  $\delta_P = -5.5$  (31%, Kaliumsalz), 19.0 (59%, **L9-H**),\* 23.8 (10%, Phosphazid) ppm (THF). Daneben waren in größeren Mengen der protonierte Ligand, sowie ein geringer Restanteil an Edukt in der Reaktionsmischung vorhanden. Die unmittelbare Ligandbildung dürfte auf eine anionische THF-Spaltung durch Reaktion mit dem Kaliumsalz des CpPN-Liganden bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen sein.<sup>[79]</sup> Aufgrund des unvollständigen Umsatzes wurde im nächsten Versuch Toluol als Lösungsmittel verwendet und die Zersetzungsreaktion bei 100°C durchgeführt. Nach 2 d Reaktionszeit hatten sich signifikante Mengen eines weißen Feststoffs gebildet und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wurde mit hoher Selektivität ein neues Signal gebildet ( $\delta_P = -6.5$  ppm, Integralanteil 90%, d<sup>5</sup>-Py). Ein vollständiger Umsatz wurde schließlich, gemäß <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Analyse, nach 3-tägigem Erhitzen bei 100°C erhalten. Der Feststoff wurde abfiltriert und eindeutig als das Kaliumsalz des Liganden **L9** charakterisiert. Eine anschließende selektive Protonierung des Kaliumsalzes zum gewünschten Ligandensystem **L9-H** gelang durch Umsetzung mit MeOH in THF-Lösung.



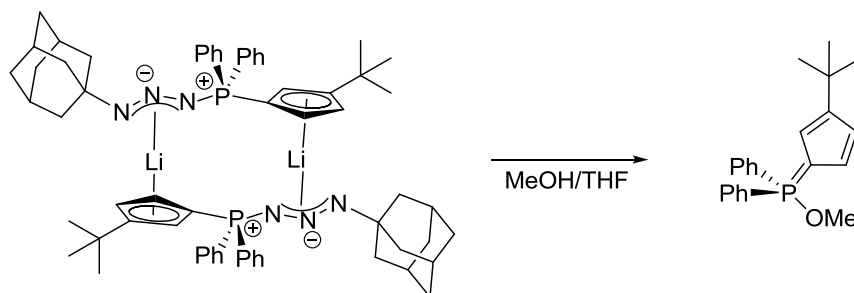
**Schema 7:** Selektiver Zerfall des Kalium-Cp-Phosphazids K(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) zum Kaliumsalz **KL9** und anschließende Protonierung zum Liganden **L9-H**.

Die Bildung des Lithiumsalzes des CpPN-Liganden aus der Verbindung Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>*t*Bu) verlief hingegen weniger selektiv. In toluolischer Lösung war nach 16-stündigem Erhitzen bei

\* **L9** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd.

50°C keinerlei Umsatz festgestellt worden. Bei 80°C setzte eine unselektive, aber sehr langsam von statten gehende Reaktion ein. So war nach weiterem 5-tägigem Erhitzen in Toluol bei 100°C immer noch zu etwa 50% Edukt vorhanden. Dies zeigt die deutlich höhere Affinität des Lithiumions zum stickstoffbasierten Phosphazid-Liganden, wodurch die selektive N<sub>2</sub>-Eliminierung erschwert wird.

Als alternativer Weg vom Lithiumphosphazid zum gewünschten Liganden wurde eine Protonierung des Phosphazids Li(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) mittels direkter Umsetzung mit MeOH in Betracht gezogen (Schema 8).



**Schema 8:** Versuchte Protonierung von Li(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) mit MeOH.

Statt einer Protonierung, gefolgt von einer N<sub>2</sub>-Eliminierung zum Phosphazen, wurde jedoch die Adamantylazido-Einheit am Phosphoratom des Phosphazids Li(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) formal gegen eine OMe-Gruppe als Folge eines nukleophilen Angriffs des MeOH-Moleküls ausgetauscht (Schema 8). Die Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>*t*Bu)PPh<sub>2</sub>(OMe) konnte isoliert und eindeutig *via* NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung eine Resonanz bei 46.9 ppm (CDCl<sub>3</sub>). Die phosphorgebundene Methoxygruppe zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal bei 3.18 ppm mit einer <sup>3</sup>J<sub>HP</sub>-Kopplung von 12.7 Hz und erscheint im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 51.9 ppm (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.0 Hz). Eine Abspaltung der Cp-Einheit vom Phosphoratom kann aufgrund der Signalaufspaltung für die C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatome, die auf Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden.

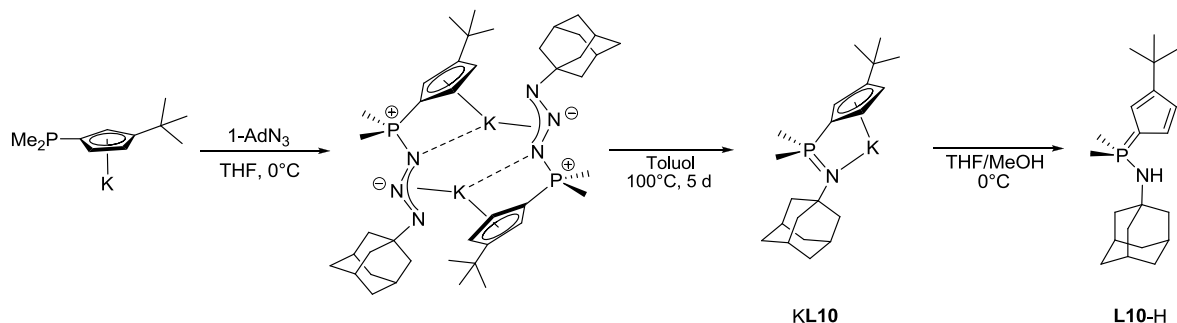
## 2.4 Anwendungsbeispiel auf die Synthese des Liganden **L10-H**

Die neue Variante der STAUDINGER-Reaktion wurde zunächst auf die Ligandensynthese von **L9-H**<sup>\*</sup> angewandt, um das Verfahren zu evaluieren und Zwischenstufen eindeutig zuzuordnen bzw. zu charakterisieren. Dabei war von Vorteil, dass der Ligand **L9-H** bereits über die normale STAUDINGER-Reaktion hergestellt und vollständig charakterisiert werden konnte, so dass Vergleichsdaten vorlagen. Nun sollte versucht werden diese neue Variante für die Darstellung des Liganden **L10-H** zu nutzen, welcher über die normale STAUDINGER-Reaktion nicht zugänglich ist (siehe Kapitel 5.2.1, Ligandensynthese). In Abbildung 12 (links) findet sich ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung, welches als Resultat der normalen

<sup>\*</sup> **L9** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L10** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PMe<sub>2</sub>NAd.

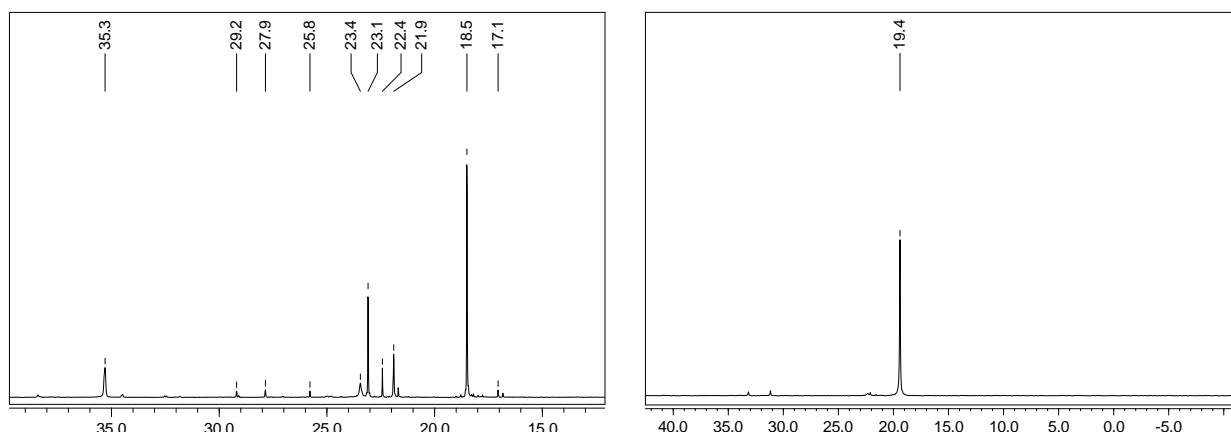
STAUDINGER-Reaktion erhalten wurde und den unselektiven Reaktionsverlauf sehr gut veranschaulicht. Aus der Produktmischung gelang es nicht den Liganden **L10-H** zu isolieren.

Die Synthesestrategie für **L10-H** wurde von der Ligandensynthese für **L9-H** adaptiert. Die Reaktionssequenz findet sich in Schema 9.



**Schema 9:** Reaktionssequenz zur Darstellung von **L10-H**.

Dabei wurde das Kalium-(*tert*-Butyl)-cyclopentadienid in THF zunächst mit  $\text{AdN}_3$  umgesetzt. Nach 16-stündigem Rühren wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ein selektiver Umsatz festgestellt (siehe Abbildung 12, rechts). Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lieferte starke Hinweise dahingehend, dass sich dabei das Kalium-Cp-Phosphazid  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{N}_3\text{Ad})$  gebildet hatte. Auf eine Isolierung wurde deswegen verzichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel von THF auf Toluol gewechselt und die Reaktionsmischung 5 d bei  $100^\circ\text{C}$  erhitzt.

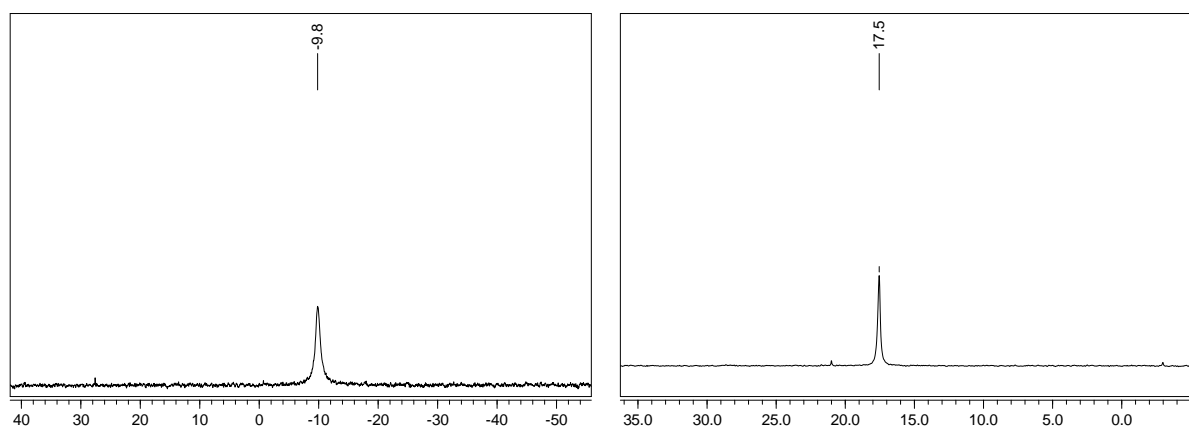


**Abbildung 12:** links:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{p}}/\text{ppm}$ , THF, 121.5 MHz) der Reaktionsmischung der normalen STAUDINGER-Reaktion zwischen  $\text{AdN}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_2$  nach 16 h Rühren bei RT + 6 h bei  $60^\circ\text{C}$ ; rechts:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{p}}/\text{ppm}$ , THF, 121.5 MHz) der Reaktionsmischung der anionischen STAUDINGER-Reaktion zwischen  $\text{AdN}_3$  und  $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_2)$ .

Bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktionsmischung (Abbildung 13, links) wurde ein hochselektiver Umsatz zum Kaliumsalz des CpPN-Liganden indiziert. Durch anschließende Protonierung mit Methanol gelang die Darstellung des Liganden **L10-H**<sup>\*</sup>, welcher bei der Reaktionskontrolle in THF eine Resonanz bei  $\delta_{\text{p}} = 17.5 \text{ ppm}$  aufwies

\* **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$

(Abbildung 13, rechts). Bei der Aufreinigung des Liganden **L10-H** zeigte sich, dass dieser Ligand bei RT gut löslich in Hexan ist, was ausgenutzt wurde, um hexanunlösliche Verunreinigungen abzutrennen. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  konnte der Ligand anschließend aus Hexan umkristallisiert werden. Die Verbindung wurde sehr sauber erhalten, was die durchgeführte Elementaranalyse beweist. Des Weiteren wurde ein Moleküllenpeak im EI-MS gefunden und eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt (siehe Abschnitt Ligandensynthese, Kapitel 5.2).



**Abbildung 13:** links:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$ , THF, 121.5 MHz) der Reaktionsmischung nach 5-tägigem Erhitzen von  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{N}_3\text{Ad})$  in Toluol; rechts:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{P}}/\text{ppm}$ , THF, 121.5 MHz) der Reaktionsmischung nach Protonierung von **KL10** mit MeOH.

Die Ligandensynthese von **L10-H**<sup>\*</sup> stellt ein eindrucksvolles Anwendungsbeispiel für die neue Variante der STAUDINGER-Reaktion dar, da dessen Synthese bzw. Isolierung über die klassische STAUDINGER-Reaktion nicht möglich ist. Die Abbildungen 12 und 13 belegen die hohe Selektivität jedes einzelnen Reaktionsschrittes auf dem Weg zur Darstellung des neuen Ligandensystems.

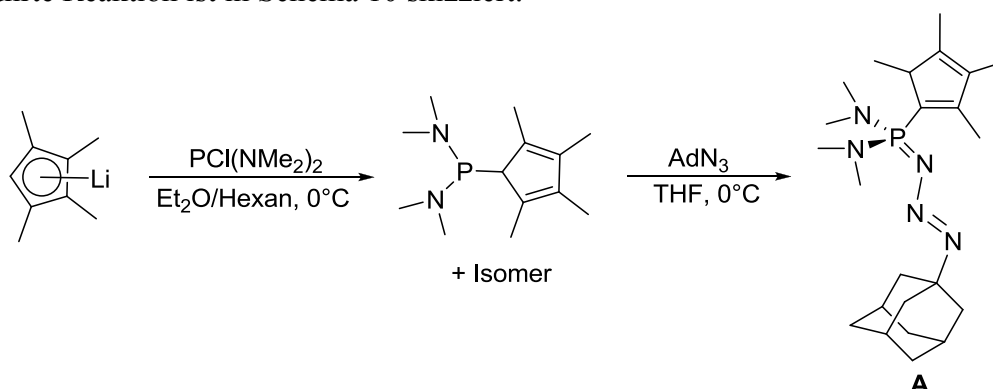
## 2.5 Darstellung von Cp-Phosphazido-Zirkonium-Komplexen

### 2.5.1 Darstellung eines neutralen Cp-Phosphazid-Liganden

Es wurde in zahlreichen Publikationen darauf hingewiesen, dass phosphorgebundene  $\text{NMe}_2$ -Gruppen durch ihren elektronenschiebenden Effekt besonders gut dazu in der Lage sind Phosphazid-Strukturen zu stabilisieren.<sup>[41,42,51,80]</sup> Verbindungen die phosphorgebundene  $\text{NMe}_2$ -Gruppen mit einem hohen sterischen Anspruch des  $\gamma$ -N-Substituenten kombinieren wie z. B.  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}=\text{N}=\text{Ad}$  zeigen eine außerordentlich hohe Stabilität und zersetzen sich erst bei hohen Temperaturen.<sup>[81]</sup> Unter diesem Aspekt war es interessant Reaktionen des in dieser Arbeit erstmalig dargestellten Cp-Phosphins  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2$  mit tertiären Aziden zu untersuchen.

\* **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$

Als Azidpräkursor wurde  $\text{AdN}_3$  gewählt, da im Sinne einer hohen Elektronendonorfähigkeit ein elektronenschiebender Substituent am  $\gamma$ -N-Atom gebunden sein sollte, *t*Bu- $\gamma$ -N-substituierte Phosphazide jedoch deutlich geringere thermische Stabilitäten aufweisen.<sup>[81]</sup> Die durchgeführte Reaktion ist in Schema 10 skizziert.



**Schema 10:** Syntheseroute zur Darstellung von  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$  (**A**).

Auf Zufuhr von Wärme bei der STAUDINGER-Reaktion konnte verzichtet werden, da  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2$  als elektronenreiches Cp-Phosphin bereits bei RT quantitativ und selektiv mit  $\text{AdN}_3$  reagiert. Als Reaktionsprodukt dieser Umsetzung wurde eine hexanunlöslicher, weißer Feststoff erhalten, dessen Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 39.3 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) detektiert wurde. Dieser Verschiebungswert liegt sehr nahe an dem, welcher für die Verbindung  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}=\text{N}=\text{Ad}$  erhalten wurde (43.5 ppm;  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>[81]</sup> Die Annahme, dass sich bei der Reaktion das Phosphazid **A** gebildet hatte, wurde durch den hohen Stickstoffanteil, der bei der Elementaranalyse gefunden wurde (Berechnet: 16.77%, Gefunden: 16.56%), sowie die fehlende  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung vom  $\alpha$ -Ad-Kohlenstoffatom zum Phosphoratom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, eindeutig bestätigt. Das Vorliegen eines Isomers mit über die Cp-Einheit vinylich gebundenem Phosphoratom ergibt sich aus der Anzahl der Resonanzen für die phosphor- und Cp-gebundenen Gruppen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, die  $C_1$ -Symmetrie indizieren. So werden für die Cp-gebundenen Methylgruppen jeweils 4 Signale im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gefunden. Die beiden phosphorgebundenen  $\text{NMe}_2$ -Gruppen sind diastereotop, was sich in 2 Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum widerspiegelt. Das Cp-gebundene Proton wird bei 3.41 ppm gefunden und zeigt im NOESY-Spektrum eine Kopplung zu den Protonen der am Phosphoratom befindlichen  $\text{NMe}_2$ -Gruppe, worauf die Zuordnung zu dem Isomer mit Methin-Proton in 2-Position des Cp-Rings basiert. Eine Tautomerisierung, wie sie von den CpPN-Ligandensystemen bekannt ist (Imino- vs. Aminophosphoranstrukturen), konnte ebenso wenig beobachtet werden wie [1,5]-sigmatrope Umlagerungen im Cp-Fragment. Letzteres konnte erwartet werden, da ein allylisch substituiertes Phosphorfragment sowohl sterisch als auch elektronisch gegenüber einem vinylich substituierten Phosphorfragment destabilisiert sein sollte. Das Isomer mit einem Proton in 3-Position hingegen konnte bei dem  $\text{C}_5\text{Me}_4$ -Strukturmotiv bislang weder bei Cp-Phosphinen noch bei Cp-Phosphazenen beobachtet werden. Eine Protonenübertragung auf die Phosphazid-Einheit wäre hingegen durchaus möglich, da die  $pK_s$ -Werte üblicher Triazene ( $pK_s = 11.37$  für  $\text{H}_2\text{NN}=\text{NH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ );<sup>[82]</sup>  $pK_s = 8.38$  für Benzotriazol:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{H}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ))<sup>[83]</sup> in der gleichen Größenordnung liegen, wie die von Iminophosphoranen ( $pK_s = 8.40$  für  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )).<sup>[84]</sup>

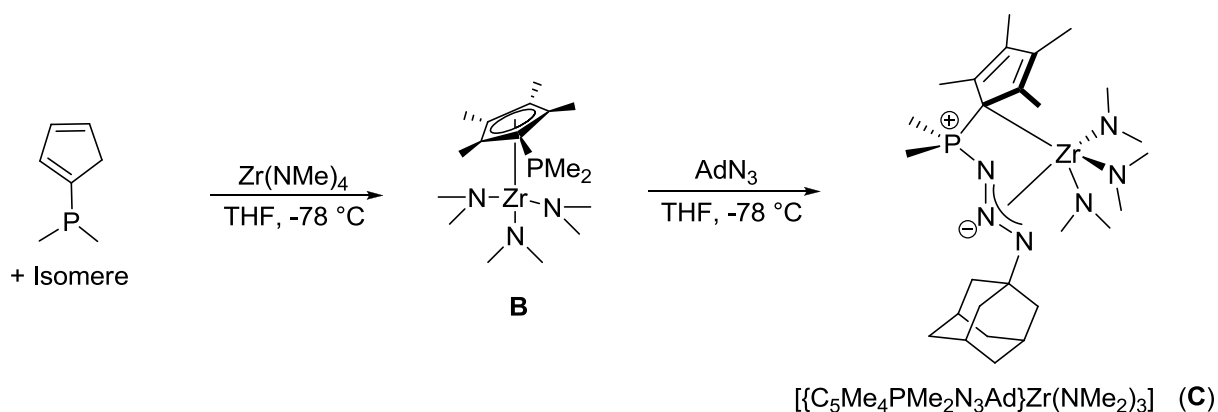
Der Ligand  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$  stellt eine potentielle Vorläuferverbindung für die Darstellung von Cp-Phosphazido-Komplexen *via* Alkan- und Amineliminierungsreaktionen dar. Ein sehr interessanter Präkursor für die Darstellung elektronenreicher CpPN-Komplexe wäre das  $N_2$ -Eliminierungsprodukt von  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$ . Allerdings blieb der Versuch einer selektiven thermischen Zersetzung von  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$  sowohl in THF bei  $60^\circ C$  als auch in Toluol bei  $100^\circ C$  ohne Erfolg. Nach 16 h hatten sich bei beiden Ansätzen gemäß  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischer Analyse drei neue Signale mit signifikantem Integralanteil gebildet. Das Signal des Liganden  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$  besaß in der Produktmischung der Reaktion in THF noch einen Integralanteil von 30%, bei der Reaktion in Toluol nur noch 10%.

Der Versuch einer photoinduzierten  $N_2$ -Eliminierung, eine Methode die bei den verwandten Substanzklassen der Azide<sup>[85]</sup> und Diazoverbindungen<sup>[86]</sup> standardmäßig verwendet wird, ist für Phosphazide ein noch weitgehend unerforschtes „Pflaster“ und führte bislang im besten Fall zu Photoisomerisierungen stabilisierter Phosphazide.<sup>[53,87]</sup> Gerade dieses Beispiel zeigt aber, das durch Lichteinstrahlung eine elektronische Aktivierung der Phosphazido-Einheit bewirkt werden kann, so dass diese Möglichkeit der  $N_2$ -Eliminierung bei folgenden Arbeiten in Betracht gezogen werden sollte.

## 2.5.2 STAUDINGER-Reaktion in der Koordinationssphäre

Die Stabilisierung von Phosphaziden durch Koordination an LEWIS-saure Metallzentren ist eine gängige Methode und hat sich auch bei der anionischen Variante der STAUDINGER-Reaktion für CpPNN-Systeme etabliert. Die Übertragung dieser Syntheseroute auf die Darstellung von Übergangsmetall-Komplexen ist eine naheliegende Weiterentwicklung. Der Aufbau von Phosphazido-Verbindungen über STAUDINGER-Reaktion in der Peripherie der Ligandensphäre eines phosphanyl-funktionalisierten Übergangsmetall-Komplexes wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[39,88]</sup>

In Nachahmung dieser Syntheseroute wurde zunächst aus  $Zr(NMe_2)_4$  und  $C_5Me_4HPMe_2$  der entsprechende Halbsandwichkomplex  $[(C_5Me_4PMe_2)Zr(NMe_2)_3]$  **B** (Schema 11) dargestellt, der im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $-65.9$  ppm ( $C_6D_6$ ) aufwies.



**Schema 11:** STAUDINGER-Reaktion in der Peripherie eines Halbsandwich-Zirkonium-Komplexes unter Bildung des Cp-Phosphazids  $[(C_5Me_4PMe_2N_3Ad)Zr(NMe_2)_3]$  (**C**).



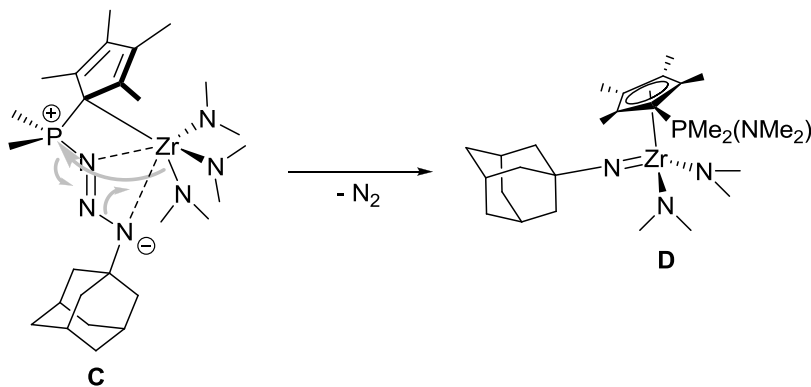
Anschließend wurde der Halbsandwich-Komplex in THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{AdN}_3$  umgesetzt. Bei der Reaktion konnte keine Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Nach 16-stündigem Rühren bei RT hatte sich gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse selektiv eine neue Spezies gebildet, die eine stark verbreiterte Resonanz bei 27.1 ppm (THF) aufwies und somit in einem ähnlichen Verschiebungsbereich liegt, welcher für Phosphazido-Zirkonium-Komplexe beschrieben wurde (z. B. 37.7 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) für Verbindung **19**; Abbildung 6, Kapitel 2.3.3).<sup>[48]</sup>

Nach der Aufarbeitung wurde ein gelber Feststoff erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindung sind in jedem Punkt übereinstimmend mit der Bildung des zu erwartenden Phosphazido-Zirkonium-Komplexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}_3\text{Ad})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  **C** (Schema 11). Für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen wird in Einklang mit  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls nur ein Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 2.03$  ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{HP}} = 13.0$  Hz erhalten. Die zirkonium-gebundenen  $\text{NMe}_2$ -Gruppen werden als Singulett bei  $\delta_{\text{H}} = 2.93$  ppm mit einem Integral von 18 indiziert. Das  $\alpha$ -Ad-Atom zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine im Vergleich zum Liganden **L2-H**<sup>\*</sup> (d, 52.5 ppm) und sogar zum entsprechenden CpPN-Komplex mit Chlorido-Substituenten  $[\text{L2ZrCl}_3]$  (d, 59.7 ppm) signifikante Tieffeldverschiebung und erscheint bei 62.5 ppm als Singulett. Die fehlende Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung des  $\alpha$ -Ad-Atoms indiziert eindeutig das Vorliegen eines  $\text{PNNNC}_{\text{Ad}}$ -Strukturelements. Der Tieffeldshift dieses Signals wird auf die Koordination des  $\gamma$ -N-Atoms an das Zirkoniumzentrum zurückgeführt, was entscheidende strukturelle Konsequenzen nach sich ziehen würde. Eine Koordination des  $\gamma$ -N-Atoms ohne zusätzliche Verknüpfung des Metallzentrums mit dem  $\alpha$ -N-Atom kann aus geometrischen Gründen in einem mononuklearen Komplex ausgeschlossen werden. In der Folge müsste die Phosphazido-Einheit  $\eta^2$  an das Zirkoniumzentrum koordiniert sein, womit wiederum eine  $\eta^5$ -Koordination des Cp-Rings sowohl aus sterischen als auch aus elektronischen Gründen nicht plausibel wäre. Für den Phosphazido-Komplex **C** konnte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kein Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom detektiert werden, um daraus gegebenenfalls Rückschlüsse auf den Koordinationsmodus zu ziehen. Die NMR-spektroskopischen Befunde, einer geringen Signalintensität für die Resonanz des *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie eines stark verbreiterten Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{P}} = 27.1$  ppm (THF)), zeigen eine sehr große Ähnlichkeit zu den NMR-spektroskopischen Daten der CpPN-Zirkonium-Alkyle, bei denen dies ursächlich auf dynamische Koordinations-Dissoziations-Gleichgewichte zurückgeführt wurde (Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 8). Es wird vermutet, dass analog zu den CpPN-Zirkonium-Alkylen auch für Cp-Phosphazido-Zirkonium-Komplexe dynamische Bindungsisomerisierungen in Betracht gezogen werden können, die z. B. Haptizitätsänderungen der Koordinationsmodi der beiden Donorfunktionen beinhalten (vertiefte Diskussion siehe Kapitel 2.5.3).

Die Verbindung **C** zeigte in Lösung eine geringe thermische Stabilität. Nach 6 Tagen in  $d^5$ -Py-Lösung war im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das Signal für die Spezies **C** nicht mehr zu detektieren. Stattdessen hatte sich selektiv eine neue Resonanz bei 28.5 ppm ( $d^5$ -Py) gebildet.

\* **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Das entsprechende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war allerdings aufgrund sehr breiter und überlappender Signale nicht auswertbar. Eine Reaktionskontrolle des Zerfallsprozesses, einer frisch angesetzten Lösung von **C** in  $d^8$ -THF, wurde nach 2 h und nach 12 h durchgeführt. Bereits nach 2 h zeigte sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Auftreten eines neuen Signals, welches als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6.3 Hz bei  $\delta_{\text{H}} = 2.31$  ppm erschien. Dieses Signal stieg in den folgenden 10 h signifikant auf Kosten des Integrals der zirkoniumgebundenen  $\text{NMe}_2$ -Gruppen an. Die zu dem Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 2.31$  ppm zugehörige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz wurde bei 39.8 ppm detektiert. Die Verschiebungswerte und die gefundene Kopplung zum Phosphoratom lassen sich sehr stimmig einer phosphorgebundenen Dimethylamino-Funktionalität zuordnen.<sup>[89]</sup> Auf Basis dieses Befundes wird ein Zerfallsmechanismus postuliert (Schema 12). In der Verbindung **C** besitzen die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen bedingt durch die hohe KZ und Elektronendichte des Zirkoniumatoms eine sehr hohe Nukleophilie. Das Phosphoratom der Phosphazid-Einheit ist hingegen durch die Koordination der Triazenido-Einheit sehr stark positiviert. Ohnehin ist die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung als thermodynamisch relativ schwach zu bezeichnen.<sup>[44b]</sup> Eine intramolekulare Übertragung der zirkoniumgebundenen  $\text{NMe}_2$ -Gruppe auf das Phosphoratom wäre somit ein naheliegender mechanistischer Zerfallsweg (Schema 12). In der Folge würde  $\text{N}_2$  eliminiert werden und letztlich eine Adamantylimido-Einheit an das Zirkoniumzentrum koordinieren. In der Organometallchemie sind die strukturell zu Phosphaziden sehr nahe verwandten organischen Azide übliche Präkursoren zur Darstellung von Imido-Komplexen, wobei für elektronenarme Übergangsmetall-Komplexe sogar Azido-Intermediate belegt wurden.<sup>[90]</sup> Unter diesem Aspekt wäre neben einem konzertierten Prozess wie er in Schema 12 dargestellt ist, auch ein Mechanismus denkbar, der nach einem  $\text{P}-(\alpha\text{-N})$ -Bindungsbruch zunächst zu einem Azido-analogen Komplex als Zwischenstufe führt.

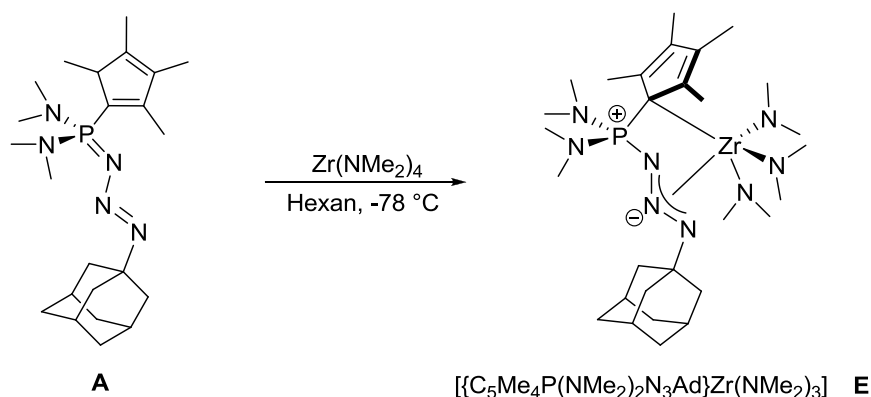


**Schema 12:** Möglicher Zerfallsweg der Cp-Phosphazido-Zirkonium-Verbindung **C** zu einer Imidospezies **D**.

Für die Darstellung stabiler CpP-Triazenide des Zirkoniums könnten Verbindungen mit  $\text{NMe}_2$ -substituiertem Phosphoratom von Vorteil sein, da sie durch ihren elektronenschiebenden Effekt das Donorvermögen der Phosphazido-Einheit erhöhen und Zerfallswege, die über einen nukleophilen Angriff am Phosphoratom initiiert werden, stärker unterbinden sollten.

### 2.5.3 Amin- und Alkaneliminierungsreaktionen

Bei der Synthese von CpPN-Komplexen der 4. Gruppe haben sich vor allem Alkan- und Amineliminierungsreaktionen etabliert. Die bisher einzigen beschriebenen Zirkonium-Komplexe mit Triazenido-Liganden wurden ebenfalls über den Weg der Amineliminierung synthetisiert.<sup>[32]</sup> Deswegen könnte sich der Ligand  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$  **A** auch aus synthetischen Gründen in besonderer Weise als Präkursor zur Darstellung der strukturell verwandten Cp-Phosphazido-Komplexe eignen.

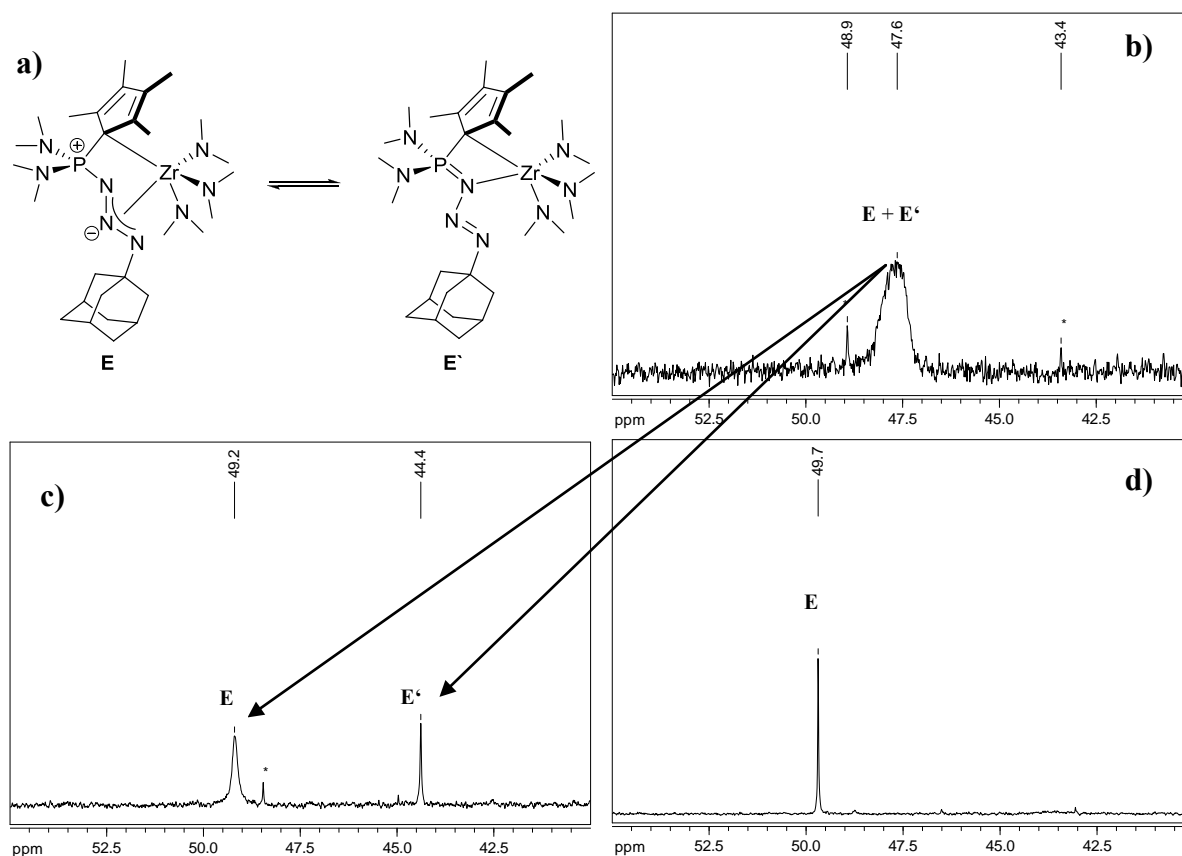


**Schema 13:** CpP-Triazenido-Zirkonium-Komplexe *via* Amineliminierung.

Bei der Umsetzung von  $Zr(NMe_2)_4$  mit  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$  **A** in Hexan wurde in Einklang mit der Bildung einer Phosphazido-Verbindung keine  $N_2$ -Entwicklung beobachtet. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte, dass mit 95%iger Selektivität eine Spezies entstanden war, deren chemische Verschiebung mit 46.6 ppm (Toluol) in dem zu erwartenden Bereich für Phosphazido-Zirkonium-Komplexe liegt (37.7 ppm für Verbindung **13** ( $\text{CDCl}_3$ ); Abbildung 6, Kapitel 2.2).<sup>[48]</sup> Nach der Aufarbeitung wurde ein gelborange leuchtender Feststoff erhalten. Die NMR-spektroskopische Analyse in  $\text{C}_6\text{D}_6$  war stimmig mit der Bildung des in Schema 13 gezeigten Phosphazido-Komplexes  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{P(NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}]\text{Zr(NMe}_2)_3$  **E**. In dem  $C_s$ -symmetrischen Molekül werden die  $\text{PNMe}_2$ -Protonen durch ein Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 2.61$  ppm (Integral 12) als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{HP}} = 9.8$  Hz und die zirkoniumgebundenen  $\text{NMe}_2$ -Gruppen bei  $\delta_{\text{H}} = 2.98$  ppm als Singulett mit einem Integral von 18 indiziert. Das  $\alpha$ -Ad-Atom zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine signifikante Tieffeldverschiebung und erscheint bei 61.8 ppm als Singulett. Während der Tieffeldshift auf eine Koordination des  $\gamma$ -N-Atoms an das Zirkoniumzentrum hindeutet, zeigt die fehlende Kopplung das Vorliegen einer  $\text{PNNNC}_{\text{Ad}}$ -Einheit. Unter der Prämisse, dass die Phosphazido-Gruppe an das Zirkoniumatom koordiniert ist, stellt sich erneut die Frage nach dem Koordinationsmodus der Cp-Einheit. Bei der Charakterisierung der CpPN-Amido-Komplexe  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NR})\text{Zr(NMe}_2)_3]$  (mit  $\text{R} = t\text{Bu}$  oder  $\text{Ad}$ ) wurde gezeigt (Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 6), dass diese Komplexsysteme einen Elektronenüberschuss am Zirkoniumzentrum durch „ring slippage“ des Cp-Fragments zu einer  $\eta^1$ -Koordination über das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom kompensieren können. Als charakteristisches Merkmal für eine  $\eta^1$ -Koordinat ion über die Cp-Einheit wurde eine hochfeldverschobene Resonanz für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom ( $< 80$  ppm) sowie eine relativ kleine Kopplungskonstante für die  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung ( $< 100$  Hz) vom *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -

Kohlenstoffatom zum Phosphoratom herausgearbeitet (vgl. z. B.  $\delta_{\text{C}} = 75.9$  ppm mit  $^1J_{\text{CP}} = 99.2$  Hz für das *ipso*-C<sub>Cp</sub> in  $[\eta^1:\eta^1-(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ; aber:  $\delta_{\text{C}} = 88.9$  ppm mit  $^1J_{\text{CP}} = 113.2$  Hz für das *ipso*-C<sub>Cp</sub> in  $[\eta^5:\eta^1-(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{ZrCl}_3]$ ). Für den Phosphazido-Komplex **E** konnte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kein Signal für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatom detektiert werden. Allerdings gelang die Lokalisierung der Resonanz indirekt über die Kopplung zu den Cp-gebundenen Methylgruppen in 2- und 5-Position des Cp-Rings im HMBC-Spektrum. Es wurde eine chemische Verschiebung von etwa 77.9 ppm bestimmt, was als Indiz für eine  $\eta^1$ -Koordinationsart über die Cp-Einheit gewertet wird. Dieser Wert für die chemische Verschiebung des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atoms beweist zudem eine Koordination der Phosphazido-Gruppe an das Zirkoniumatom, da ansonsten mit einer  $\eta^5$ -Koordinationsart der Cp-Einheit des Chelatliganden zu rechnen wäre, wobei Verschiebungswerte für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom von deutlich über 100 ppm erwartet würden.<sup>[91]</sup>

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des Phosphazids bei 47.6 ppm ( $d^8$ -Toluol) ist, analog zu den  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Beobachtungen bei der Verbindung  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}_3\text{Ad})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ , extrem verbreitert mit einer Halbwertsbreite von etwa 37 Hz (Abbildung 14, **b**)).



**Abbildung 14:** a) Angenommenes Koordinations-Dissoziationsgleichgewicht zwischen **E** und **E'**; b)  $^{31}\text{P}$ -NMR (202.3 MHz,  $d^8$ -Toluol) bei RT; c)  $^{31}\text{P}$ -NMR (202.3 MHz,  $d^8$ -Toluol) bei 0°C;  $^{31}\text{P}$ -NMR (202.3 MHz,  $d^8$ -Toluol) bei -70°C; (\* = Verunreinigung).

Aufgrund des relativ elektronenreichen Zirkoniumzentrums und zweier Donorfunktionen mit variablem Donorvermögen lag der Verdacht nahe, dass die stark verbreiterte Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf schnell äquilibrierende Bindungsisomerisierungen zurückzuführen ist. Da die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten eine  $\eta^1$ -Koordinationsart der Cp-Einheit nahe

legen und dadurch gleichzeitig eine Koordination nur über den Cp-Ring als sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen,<sup>[92]</sup> verdichteten sich die Hinweise dahingehend, dass der dynamische Prozess auf ein Koordinations-Dissoziationsgleichgewicht des  $\gamma$ -Stickstoffatoms der Phosphazid-Einheit zurückzuführen ist (Abbildung 14, **a**). Zur Aufklärung der dynamischen Prozesse wurden Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindung **E** bei  $0^\circ\text{C}$  (Abbildung 14, **c**) und  $-70^\circ\text{C}$  (Abbildung 14, **d**) in  $d^8$ -Toluol aufgenommen. Bei  $0^\circ\text{C}$  spaltet das breite Signal in zwei separate Resonanzen auf, die bei 44.4 ppm und 49.2 ppm liegen (Abbildung 14, **c**). Eine weitere Absenkung der Messtemperatur führt schließlich zur Bildung nur eines scharfen Signals (Halbwertsbreite  $\sim 3\text{Hz}$ ) bei 49.7 ppm (Abbildung 14, **d**). Die Beobachtungen deuten daraufhin, dass bei RT zwei Spezies **E** und **E'** in einem dynamischen Prozess miteinander äquilibrieren, wobei das Signal koaleszenzbedingt verbreitert ist. Bei  $0^\circ\text{C}$  ist dieser Prozess auf der NMR-Zeitskala langsam und dementsprechend werden zwei separate Signale erhalten. Eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur auf  $-70^\circ\text{C}$  führt dazu, dass nur noch das thermodynamisch stabilere Isomer vorliegt, wobei angenommen wird, dass es sich dabei um die Spezies **E** handelt, die aus thermodynamischen Gründen bei niedrigen Temperaturen bevorzugt sein sollte.

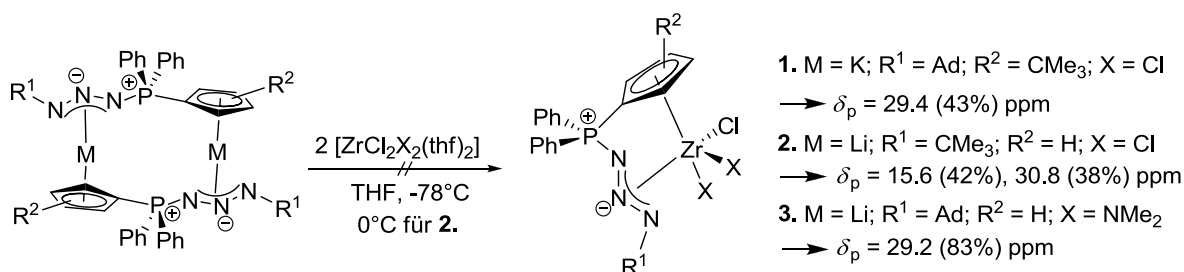
Das bei RT aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt keinerlei außergewöhnliche Signalverbreiterungen. Zu beachten ist, dass NMR-Zeitskalen abhängig von der Messfrequenz und somit stark von der Magnetfeldstärke sowie vom zu messenden NMR-aktiven Atomkern abhängen.<sup>[93]</sup> Da die Frequenzunterschiede zweier hypothetischer Spezies, die miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehen, bei der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Methode gegenüber der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie deutlich niedriger sind, werden auch die Koaleszenztemperaturen dementsprechend schneller erreicht.

In dem bei RT aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 14, **b**) ist das Auftreten zweier zusätzlicher Signale bei  $\delta_{\text{P}} = 43.4$  und  $48.9$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zu erkennen (durch das stark verbreiterte Signal für **E** kommen Verunreinigungen stärker zum Vorschein; vgl. Abbildung 14 **d**). Es stellte sich heraus, dass es sich bei den zugehörigen Verbindungen um Zerfallsprodukte des Phosphazids handelt, da diese „auf Kosten“ des mittleren Signals bei 47.6 ppm mit der Zeit immer größer werden. Nach 5 d Lagerung in benzolischer Lösung war das Hauptsignal bei 46.6 ppm vollständig verschwunden. Neben den Resonanzen der beiden Hauptzerfallsprodukte bei 44.7 und 48.3 ppm im Integralverhältnis von 44:56 hatten sich dann zudem 5 kleinere Signale gebildet (zwischen 26 und 46 ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum macht sich der thermische Zerfall zunächst anhand der Bildung eines Signals bei 2.10 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) bemerkbar. Die entsprechende Resonanz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheint bei 39.8 ppm, womit die Indizien erneut für eine  $\text{NMe}_2$ -Übertragung vom Zirkonium- auf das Phosphoratom sprechen.<sup>[89]</sup> Die Bildung zweier Spezies mit signifikanten Integralanteilen zeigt aber, dass im Falle von  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (**E**) im Vergleich zu  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}_3\text{Ad})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (**C**) der Zerfallsweg offenbar auch über einen alternativen Mechanismus ablaufen kann. Die Stabilitäten der beiden Verbindungen **C** und **E** in Lösung sind indes vergleichbar.

## 2.5.4 Salzmetathesen

Die über die in Kapitel 2.3.2 vorgestellte Syntheseroute zugänglichen CpP-Triazenido-Alkalimetall-Verbindungen sollten gut geeignete Präkursoren darstellen, um *via* Salzmetathesereaktionen CpPNNN-Liganden auf ein Übergangsmetall zu übertragen. Durch den hohen sterischen Anspruch des Liganden und die Ladungsdelokalisation in der Phosphazido-Gruppe sind die entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen in ihrer Reaktivität gegenüber Übergangsmetallhalogeniden stärker gehemmt. Dadurch könnten die Reaktionen selektiver ablaufen, da die Bildung von *at*-Komplexen oder *spiro*-Verbindungen deutlich reduziert sein sollte. Die direkte Bildung von Chlorido-Spezies über die Salzmetathese könnte gegenüber der Amineliminierungsroute den Vorteil haben, dass durch das LEWIS-acidere Metallzentrum eine stärkere Bindung zum Ligandenregime ausgebildet wird. Infolge dessen könnten die Komplexe thermisch stabiler sein und weniger zu Bindungsisomerisierungen unter Dissoziation des  $\gamma$ -N-Atoms des Phosphazido-Donors neigen.

Da Kaliumsalze bei Salzmetathesen mit „harten“ Metallzentren einige Vorteile gegenüber ihren Lithium-Analoga besitzen<sup>[94]</sup> (leichtere Abtrennbarkeit von KCl, höhere Reaktivität) wurde zunächst  $\text{K}(\text{Cp}^t\text{BuPPH}_2\text{N}_3\text{Ad})$  als Edukt eingesetzt (Schema 14, Reaktion 1). In THF bei  $-78^\circ\text{C}$  verlief die Umsetzung mit  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  sehr unselektiv. Die Hauptspezies hatte einen Integralanteil von nur 43%, lag aber mit  $\delta_{\text{p}} = 29.4$  ppm in dem zu erwartenden Bereich für Cp-Phosphazide. Die Umsetzung mit  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPH}_2\text{N}_3t\text{Bu})$  unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen verlief ebenso nur mäßig selektiv. Die beiden Hauptsignale wurden bei  $\delta_{\text{p}} = 15.6$  ppm (42%) und 30.8 ppm (38%) gefunden.



**Schema 14:** Versuch der Darstellung von Cp-Phosphazido-Zr-Komplexen *via* Salzmetathese.

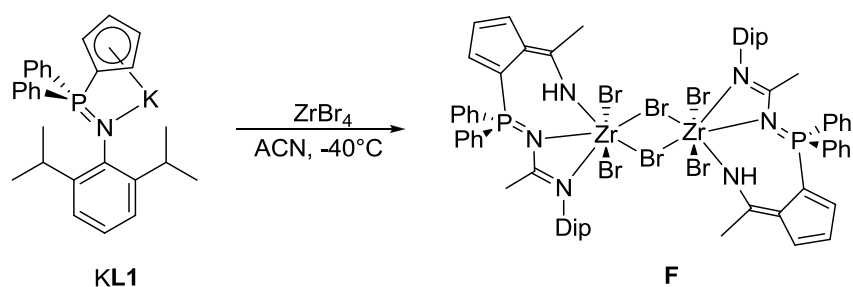
Gemischtsubstituierte Zirkoniumhalogenide wie z. B.  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  können aufgrund ihrer abgeschwächten LEWIS-Acidität und der sterisch anspruchsvolleren Ligandensphäre besser geeignete Substrate für Salzmetathesereaktionen darstellen. Die Umsetzung von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPH}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  in THF bei  $0^\circ\text{C}$  verlief mit einer deutlich höheren Selektivität (83% Integralanteil) zu einer Verbindung, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 29.2 ppm (breites Signal) aufweist. Bei der versuchten Aufreinigung der Substanz bildete sich in zunehmendem Maße ein Signal bei 12.4 ppm, wahrscheinlich als thermisches Zerfallsprodukt des Phosphazids.

### 3 Cp-Heteroallyl-Komplexe des Zirkoniums

Als zentraler Eduktbaustein zum Aufbau von CpP-Heteroallylsystemen wurde die neue Substanzklasse der *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane in Betracht gezogen. Auf Basis von Struktur-Wirkungsbeziehungen kann davon ausgegangen werden, dass die stickstoffzentrierte Nukleophilie in *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphoranen deutlich größer ist als die von neutralen Phosphoramidaten (z. B. (RO)<sub>2</sub>P(O)NHMe)<sup>[95]</sup> oder (RO)<sub>2</sub>P(O)NH<sub>2</sub>)<sup>[96]</sup> aber etwas kleiner als die von primären Aminen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Syntheserouten sind i. d. R. aus der entsprechenden Aminchemie adaptiert. Das heißt die Reaktionen sind für Amin-Derivate wohl etabliert und sollen auf *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane übertragen werden, denen eine ähnliche Reaktivität zugesprochen wird.

#### 3.1 CpP-Amidinate

Für die direkte Darstellung von CpP-Amidinen steht als sehr elegante Methode die LEWIS-säurevermittelte Umsetzung von Kaliumsalzen des CpPN-Liganden mit Nitrilen zur Verfügung (b).<sup>[97]</sup>

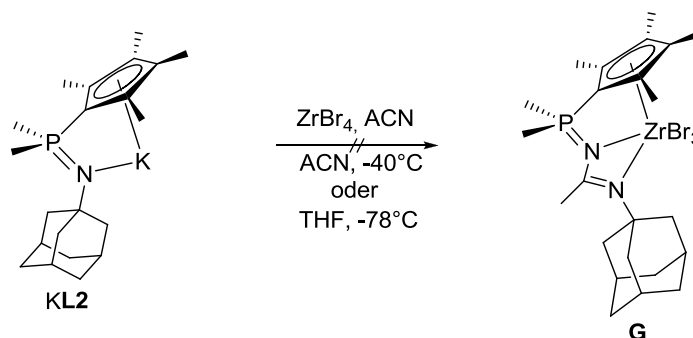


**Schema 15:** Darstellung eines Cp-Heteroallyl-Systems über Reaktion von KL1 mit ZrBr<sub>4</sub> in ACN.

Diese Reaktion wurde in der eigenen Diplomarbeit zufällig bei der versuchten Darstellung von CG-Komplexen beobachtet. Sie basiert vermutlich auf dem nukleophilen Angriff des Kaliumsalzes KL1\* über das Stickstoffatom auf ein ZrBr<sub>4</sub>-aktiviertes ACN-Molekül. Nach einer 1,3-phosphotropen Umlagerung folgt der Angriff auf ein zweites aktiviertes ACN-Molekül über die Cp-Einheit. Nach abschließender chelatisierender Koordination des Zirkoniumzentrums erfolgt eine Dimerisierung.<sup>[97]</sup>

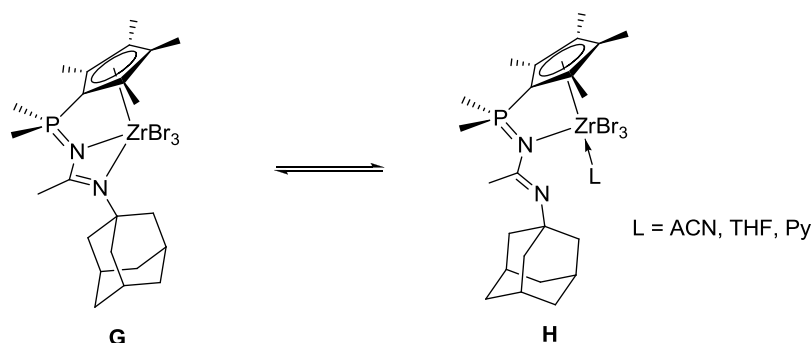
Bei der Verwendung von Kaliumsalzen des CpPN-Liganden mit peralkylsubstituierter Cp-Einheit sollte eine Funktionalisierung des Cp-Rings aus sterischen Gründen unterbunden werden. Als Edukt wurde KL2 verwendet (Schema 16), welches diese Anforderungen erfüllt und gegenüber KL1 über eine erhöhte *N*-Nukleophilie verfügt.

\* L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd.



**Schema 16:** Versuchte Eintopfsynthese von CpP-Amidinen.

Dies zeigt sich exemplarisch darin, dass **KL2** bereits (hauptsächlich unter Protolyse) bei 65°C mit ACN reagiert. Diese Reaktivität wurde für das Kaliumsalz des Liganden **L1** nicht beobachtet.<sup>[97]</sup> In ACN als Lösungsmittel und Reagenz wurde bei der Umsetzung eine Produktmischung erhalten, die gemäß <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Analyse zwei Verbindungen mit Signalen bei  $\delta_P = 24.7$  (70%) und 43.7 (30%) ppm enthielt. Die chemische Verschiebung des Hauptproduktes liegt in dem zu erwartenden Bereich für CpP-Amidinato-Systeme (vergleiche  $\delta_P = 25.4$  ppm (Toluol) für **F**). Die Aufreinigung der Substanz gelang nicht, da Haupt- und Nebenprodukt die gleichen Löslichkeitseigenschaften in gängigen Lösungsmitteln zu besitzen schienen. Um die Selektivität der Reaktion zu erhöhen, wurde die Reaktion in THF bei -78°C mit 1.2 eq ACN wiederholt. Erneut wurden im Reaktionsgemisch *via* <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie die gleichen Signale erhalten ( $\delta_P = 24.7$  (70%) und 43.7 (30%) ppm (THF)). Nach Einengen des Reaktionsgemisches wurde erneut ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in d<sup>5</sup>-Py aufgenommen, wobei das Verhältnis dieser beiden Signale wieder ein anderes war ( $\delta_P = 24.6$  (33%) und 43.7 (67%) ppm). Die unterschiedlichen Verhältnisse dieser beiden Signale zueinander in Abhängigkeit vom verwendeten NMR-Lösungsmittel und das immer wieder kehrende Verhältnis im gleichen NMR-Lösungsmittel trotz vorheriger Behandlung (Waschvorgänge) mit verschiedenen Lösungsmitteln dokumentieren das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts. Am naheliegendsten wäre ein Gleichgewicht zwischen den Spezies **G** und **H** (Schema 17), wobei die schwache Koordination über das terminale Stickstoffatom des Amidinat-Systems durch ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül verdrängt wird.



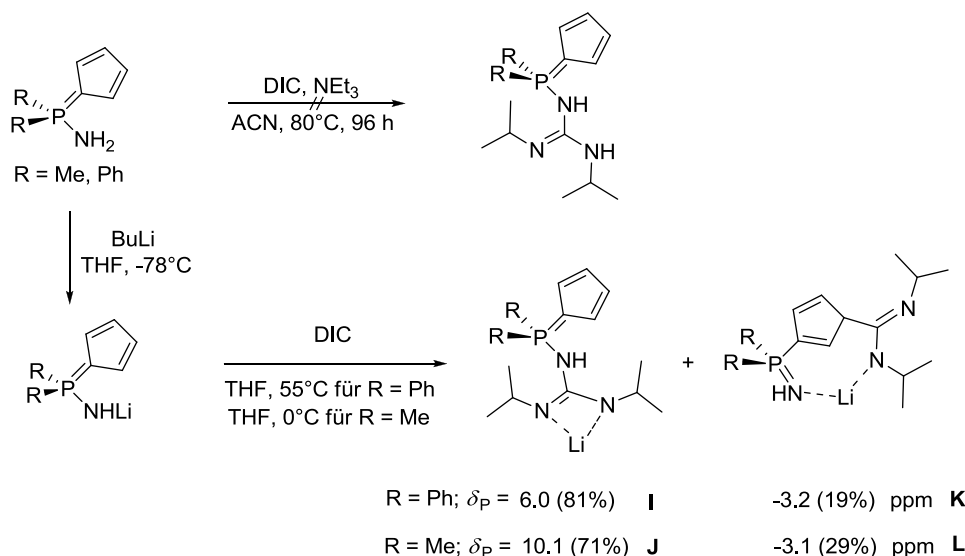
**Schema 17:** Angenommenes lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen **G** und **H**.



Die Bindungsisomerisierung ist langsam auf der NMR-Zeitskala ( $^{31}\text{P}$ -NMR, 121.5 MHz), weswegen zwei Signale detektiert werden können. Ein vergleichbares dynamisches Gleichgewicht wurde bei den Cp-Phosphazido-Systemen gefunden. Kommende Arbeiten sollten die Untersuchung dieses Gleichgewichtes mittel VT-NMR-Messungen sowie eine vollständige Charakterisierung von  $[\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}(\text{CMe})\text{NAd}\}\text{ZrBr}_3]$  zum Ziel haben.

### 3.2 CpP-Guanidinate

Primäre Amine reagieren mit Carbodiimiden, je nach Elektrophilie des zentralen Allenkohlenstoffatoms, unter relativ milden bis zu sehr harschen Reaktionsbedingungen zu Guanidin-Derivaten.<sup>[98]</sup> Eine Reaktion von *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphoranen mit Carbodiimiden und anschließender *N*-Alkylierung könnte dementsprechend den synthetischen Zugang zu Cp-Guanidinato-Systemen gewährleisten.



**Scheme 18:** Versuchte Darstellung von CpP-Guanidinen *via* nukleophiler Addition an DIC.

Beide eingesetzten *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphorane **Lig1**-H<sub>2</sub><sup>\*</sup> und **Lig2**-H<sub>2</sub> zeigten gegenüber DIC in ACN in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> bei 80°C keinerlei Reaktivität. Aus diesem Grund wurden durch Umsetzungen mit BuLi in THF die entsprechenden Lithiumsalze dargestellt, welche über eine deutlich höhere Reaktivität verfügen. Die nukleophile Addition von Metallamiden an Carbodiimide ist eine i. d. R. sehr selektive und quantitativ ablaufende Reaktion.<sup>[99]</sup> Dennoch musste für die Reaktion mit DIC im Falle des weniger nukleophilen Lithiumsalzes **Lig1**-HLi sogar über Nacht in THF auf 55°C erhitzt werden, was deutlich macht, dass die *N*-zentrierte Nukleophilie in *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphoranen als mäßig zu beurteilen ist. **Lig2**-HLi reagierte bereits bei RT in THF quantitativ. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsgemische zeigte für beide Umsetzungen jeweils zwei Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen (Umsetzung mit **Lig1**-HLi:  $\delta_{\text{P}} = -3.2$  (19%), 6.0 (81%) ppm; Umsetzung mit **Lig2**-HLi:  $\delta_{\text{P}} = -3.1$  (29%), 10.1 (71%) ppm). Eine Aufreinigung der

\* **Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ , **Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ .

Produktmischungen gelang in beiden Fällen nicht, was auf die sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der beiden Substanzpaare in gängigen Lösungsmitteln zurückgeführt wird.

Dass in beiden Fällen zwei Signale mit fast gleicher chemischer Verschiebung und ähnlichen Integralverhältnissen auftreten, deutet auf einen systematischen Trend der Reaktivität dieser Substanzklasse hin. *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane stellen ambidente Nukleophile dar und können mit Elektrophilen sowohl über das Stickstoffatom als auch über den Cp-Ring reagieren. Bei den Lithiumsalzen ist damit zu rechnen, dass aufgrund der aromatischen Stabilisierung im Cp-Ring, die Resonanzstruktur mit Cp-zentrierter negativer Ladung einen erheblichen Anteil ausmachen wird. Infolgedessen überrascht es nicht übermäßig, dass zwei verschiedene Reaktionsprodukte erhalten werden. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen stimmen gut mit dieser Annahme überein (Iminophosphorane **K** und **L** < 0 ppm; Aminophosphorane **I** und **J** > 5 ppm). Das ambidente Verhalten von CpPN-Ligandsalzen wurde auch bereits bei der Darstellung der Verbindung **F** (Schema 15) beobachtet.

### 3.3 CpP-Thiophosphonamide

Ausgehend von *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphoranen gibt es zwei in der Aminchemie wohl etablierte Syntheserouten zu CpP-Thiophosphonamiden: 1) direkte Reaktion mit Verbindungen des Typs PR<sub>2</sub>(S)Cl,<sup>[100]</sup> 2) Umsetzung mit Phosphinchloriden PR<sub>2</sub>Cl<sup>[101]</sup> und anschließende Oxidation mit S<sub>8</sub><sup>[59]</sup> (wobei der zweite Schritt nicht dem Reaktivitätsprofil von Aminen entspricht).

Die zuletzt genannte Route schien aussichtsreich, da mit der Verbindung PCl(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ein phosphorhaltiger Präkursor zur Verfügung stand, dessen elektrophile Reaktivität gegenüber Aminen, unter sehr milden Reaktionsbedingungen, in der Literatur gut dokumentiert ist.<sup>[102]</sup> Bei der Umsetzung von **Lig1**-H<sub>2</sub> mit PCl(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in ACN wurde als Hilfsbase NEt<sub>3</sub> zugesetzt, um gebildetes HCl abzufangen. Unerwarteterweise verlief die Reaktion höchst unselektiv. Ein potentiell Signal des gewünschten Produkts (Zuordnung über P-N-P-Kopplung > 100 Hz; Referenz: <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 108.8 Hz in (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P=NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[80]</sup> machte nur 12% Integralanteil im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum aus.

Statt in ähnliche nukleophile Substitutionsreaktionen mit Derivaten des Typs PR<sub>2</sub>(S)Cl zu investieren, wurde eine Syntheseroute getestet, die keine direkte Analogie in der Aminchemie hat und auf der Nukleophilie des Phosphoratoms basiert: die STAUDINGER-Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>PMe<sub>2</sub> mit PMe<sub>2</sub>(S)N<sub>3</sub>. STAUDINGER-Reaktionen mit diesem Substrat sind bisher noch nicht literaturbekannt. Als Lösungsmittel wurde standardmäßig THF verwendet. Bei der Reaktion kam es bereits bei 0°C zu einer schnellen und starken Gasentwicklung. Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung indizierte allerdings einen sehr unselektiven Reaktionsverlauf. Naheliegend sind Nebenreaktionen durch [2+3]-Cycloadditionen der Azido-Gruppe mit olefinischen Einheiten des phosphanylsubstituierten Cp-Rings.

## 4 Zusammenfassung

Auf der Suche nach einem für die Synthese von CpPN-Liganden allgemein anwendbaren Verfahren für sterisch und/oder elektronisch wenig geeignete Edukte wurde die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion entwickelt. Die sogenannte „anionische STAUDINGER-Reaktion“ verläuft über Reaktion von Kalium-phosphanylcyclopentadieniden mit organischen Aziden, anschließender thermisch induzierter N<sub>2</sub>-Eliminierung aus den stabilisierten Kalium-Phosphaziden und schließlich Protonierung des Kaliumsalzes zum entsprechenden Ligandensystem. Die neue STAUDINGER-Variante gewährleistet den Zugang zu CpPN-Ligandensystemen, die über die klassische STAUDINGER-Reaktion nicht selektiv hergestellt werden können. Exemplarisch wurde dies anhand der Synthese des neuen Liganden **L10-H** (**L10** = Cp<sup>*t*Bu</sup>PMe<sub>2</sub>NAd) vorgeführt.

Die noch relativ wenig erforschte Substanzklasse der Phosphazido-Verbindungen wurde um ein neutrales, durch Dimethylamino-Substituenten am Phosphoratom stabilisiertes, Cp-Phosphazid C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>HP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad erweitert. Mit der Darstellung und Charakterisierung von vier Cp-Phosphazido-Alkalimetall-Verbindungen K(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad), Li(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad), Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) und Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>*t*Bu) wurde eine neue Substanzklasse etabliert. Exemplarisch wurden ein Kaliumsalz K(Cp<sup>*t*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad) und ein Lithiumsalz Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>N<sub>3</sub>*t*Bu) kristallographisch charakterisiert, wobei dimere Struktur motive mit verbrückendem CpPNNN-Liganden gefunden wurden.

Heteroallyl- gehören neben Cyclopentadienyl-Liganden zu den am häufigsten eingesetzten Ligandmotiven im Design von Funktionsmolekülen. In dieser Arbeit sollten eine Cp- und Heteroallyl-Einheit über eine Phosphonium-Brücke in ein Chelatsystem eingebettet werden. Durch die STAUDINGER-Reaktion in der Koordinationssphäre eines phosphanylsubstituierten Cp-Zirkonium-Komplexes sowie durch die Amineliminierungsreaktion mit dem neutralen Phosphazid-Liganden C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>HP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad konnten die Cp-Phosphazido-Zirkonium-Komplexe [ $\{C_5Me_4P(NMe_2)_2N_3Ad\}Zr(NMe_2)_3$ ] und  $[(C_5Me_4PMe_2N_3Ad)Zr(NMe_2)_3]$  dargestellt werden. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erbrachte deutliche Hinweise auf das Vorliegen dynamischer Bindungsisomerisierungen unter Dissoziation des terminalen Phosphazido-Stickstoffatoms. Synthesewege zu anderen Cp-Heteroallyl-Systemen wurden nur in ihren Ansätzen aufgezeigt. CpP-Amidinato-Komplexe des Zirkoniums scheinen in Lösung ebenfalls dynamischen Charakter aufzuweisen. Monoanionische Lithiumsalze von *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphoran-Liganden zeigen ambidenten Charakter und können mit Elektrophilen sowohl über die Cp-Einheit als auch über das Stickstoffatom reagieren.

## 5 Literatur

- [1] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**.  
 [2] (a) V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283-315; (b) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428-447; (c) Cp-Amidate in der Copolymerisation von Ethen mit  $\alpha$ -Olefinen: S. Liu, W.-H. Sun, Y. Zeng, D. Wang, W. Zhang, Y. Li, *Organometallics* **2010**, 29, 2459-2464.  
 [3] K. Dehnicke, *Chem. Zeit.* **1990**, 114, 295-304.

- [4] (a) J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219-300; (b) F.T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403-481; (c) P.J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141; (d) E. Smolensky, M.S. Eisen, *Dalton Trans.* **2007**, 5623-5650; (e) F.T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183-352; (f) F.T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2243-2268; (g) S. Collins, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, doi: 10.1016/j.ccr.2010.07.005.
- [5] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 21-45.
- [6] R.J. Keaton, K.C. Jayaraine, D.A. Henningsen, L.A. Koterwas, L.R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197-6198.
- [7] C. Janiak, K.C.H. Lange, T.G. Scharmann, *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 316-324.
- [8] Thiophosphonamido-Liganden werden i. d. R. nicht als Heteroallyle bezeichnet, zeigen aber einen hohen strukturellen Verwandtschaftsgrad zu diesen.
- [9] R. Vollmerhaus, P. Shao, N.J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731-2733.
- [10] Andere Einsatzgebiete von Amidinaten und Guanidinen sind: 1) Hydrosilylierung: (a) S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **2008**, *27*, 3131-3135; 2) Präkursoren für die CVD-Methode: (b) J.-F. Sun, S.-J. Chen, Y. Duan, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2009**, *28*, 3088-3092; (siehe auch Literatur hierin); (c) S.E. Potts, C.J. Carmalt, C.S. Blackman, F. Abou-Chahine, D. Pugh, H.O. Davies, *Organometallics* **2009**, *28*, 1838-1844.
- [11] H. Kim, Y.K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2609-2628.
- [12] D.A. Watson, M. Chiu, R.G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731-4733.
- [13] D.C. Leitch, P.R. Payne, C.R. Dunbar, L.L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18246-18247.
- [14] (a) J.A. Bexrud, L.L. Schafer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 361-363; (b) R.O. Ayinla, T. Gibson, L.L. Schafer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.07.023; (c) A.L. Reznichenko, K.C. Hultsch, *Organometallics* **2010**, *29*, 24-27.
- [15] S. Majumder, A.L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1174-1177.
- [16] A.L. Gott, G.J. Clarkson, R.J. Deeth, M.L. Hammond, C. Morton, P. Scott, *Dalton Trans.* **2008**, 2983-2990; der zu Verbindung **4** analoge Titan-Komplex zeigt keine Koordination über das heterozyklische N-Atom: V. Bertolasi, R. Boaretto, M. R. Chierotti, R. Gobetto, S. Sostero, *Dalton Trans.* **2007**, 5179-5189.
- [17] P.B. Hitchcock, J. Hu, M.F. Lappert, *Chem. Commun.* **1998**, 143-144.
- [18] Eigene Arbeiten zeigen, dass die Aktivität von CpPN-Komplexen in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen mit steigender sterischer Überfüllung der Koordinationssphäre ansteigt: siehe Abschnitt Hydroaminierung.
- [19] J.R. Severn, R. Duchateau, J.C. Chadwick, *Polym. Int.* **2005**, *54*, 837-841.
- [20] M. Talja, M. Klinga, M. Polamo, E. Aitola, M. Leskelä, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1061-1064.
- [21] Kooperative Effekte in CGCs: (a) H. Li, T.J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Early Ed.* **2006**, *103*, 15295-15302 (Review-Artikel); (b) J. Kuwabara, D. Takeuchi, K. Osakada, *Chem. Commun.* **2006**, 3815-3817; (c) A. Motta, I.L. Fragala, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3974-3984; Kooperative Effekte in Komplexen mit Phenoxyiminato-Liganden: (d) B.A. Rodriguez, M. Delferro, T.J. Marks, *Organometallics* **2008**, *27*, 2166-2168; (e) B.A. Rodriguez, M. Delferro, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5902-5919; (f) M.R. Salata, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12-13; Kooperative Effekte bei Halbsandwich-Komplexen: M.H. Lee, S.K. Kim, Y. Do, *Organometallics* **2005**, *24*, 3618-3620.
- [22] F.G. Bordwell, G.Z. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8398-8401.
- [23] D.W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J.T. Kupec, J.L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1572-1581.
- [24] Y. Zhang, E.K. Reeder, R.J. Keaton, L.R. Sita, *Organometallics* **2004**, *23*, 3512-3520.
- [25] A.P. Duncan, S.M. Mullins, J. Arnold, R.G. Bergman, *Organometallics* **2001**, *20*, 1808-1819.
- [26] E. Hollink, P. Wei, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562-1569.
- [27] D.J. Arney, M.A. Bruck, S.R. Huber, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3749-3755.
- [28] D. Wood, G.P.A. Yap, D.S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5788-5794.
- [29] R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N.J. Taylor, K.J. Wiacek, S.P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507.
- [30] (a) D.S. Moore, S.D. Robinson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 1-68; (b) T.W. Campbell, B.F. Day, *Chem. Rev.* **1951**, *48*, 299-317; (c) K. Vrieze, G. Van Koten, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- [31] (a) R.B. King, K.C. Nainan, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 271-274; (b) R. Rossi, A. Duatti, L. Magon, L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *48*, 243-246.
- [32] I.A. Guzei, L.M. Liable-Sonds, A.L. Rheingold, C.H. Winter, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4017-4022.
- [33] V.C. Gibson, D.F. Reardon, A.K. Tomov, Internationales Patent, WO/2004/063233, **2004**.

- [34] S. Leshinski, T. Shalumova, J.M. Tanski, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9073-9078.
- [35] A. Baceiredo, G. Bertrand, J-P. Majoral, K.B. Dillon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 562-563.
- [36] M. Taillefer, N. Inguibert, L. Jäger, K. Merzweiler, H.-J. Cristau, *Chem. Commun.* **1999**, 565-566.
- [37] aktueller Artikel zur Quantifizierung von "Weichheit" bzw. „Härte“ in Molekülen: J.L. Reed, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7151-7158.
- [38] (a) M. Alajarin, P. Molina, A. López-Lázaro, C. Foces-Foces, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 67-73; (b) K. Bieger, G. Bouhadir, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1038-1044.
- [39] M.W.B. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1248-1261.
- [40] (a) P.P. Onys'ko, N.V. Proklina, V.P. Prokopenko, Y.G. Gololobov, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, 54, 325-333; (b) M.P. Ponomarchuk, L.F. Kasukhin, M.V. Shevchenko, L.S. Sologub, V.P. Kukhar, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, 54, 2468-2473.
- [41] V.P. Kukhar, L.F. Kasukhin, M.P. Ponomarchuk, A.N. Chernega, M.Y. Antipin, Y.T. Struchkov, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 44, 149-153.
- [42] C.G. Chidester, J. Szmuszkowicz, D.J. Duchamp, L.G. Laurian, J.P. Freeman, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 1080-1083.
- [43] P. Molina, C. Lopez-Leonardo, J. Llamas-Botia, C. Foces-Foces, C. Fernandez-Castano, *Tetrahedron* **1996**, 52, 9629-9642.
- [44] (a) G.C. Fortman, B. Captain, C.D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1808-1810; (b) die P=N-Bindungsenergie wurde in AdN=PMe<sub>3</sub> zu 72 ± 5 kcal/mol bestimmt.
- [45] R.D. Kennedy, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4782-4784.
- [46] W.Q. Tian, Y.A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299-4308.
- [47] G.L. Hillhouse, G.V. Goeden, B.L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2064-2071.
- [48] V. Cadierno, M. Zablocka, B. Donnadiu, A. Igau, J.-P. Majoral, A. Skowronska, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 345-352.
- [49] L. LePichon, D.W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3827-3829.
- [50] K. Bieger, G. Bouhadir, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1038-1044.
- [51] H. Naka, N. Kanase, M. Ueno, Y. Kondo, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5267-5274.
- [52] C. Widauer, H.-J. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659-1664.
- [53] M. Bebbington, S. Bontemps, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3397-3400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3333-3336.
- [54] B. Liu, D. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 550-556.
- [55] H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527-1564.
- [56] M. Visseaux, A. Dormond, M.M. Kubicki, C. Moise, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 95-106.
- [57] Dimerbildung bei Lithiumcyclopentadienyl-Derivaten siehe: (a) C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Marburg, **2009**; N.S. Hillesheim, *laufende Dissertation*, Marburg, **2010**.
- [58] Deaggregation von Lithiumorganylen mittels TMEDA: T. Tatic, H. Ott, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3765-3768.
- [59] A. Petrov, *Dissertation*, Marburg, **2008**.
- [60] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-452.
- [61] R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855-3858.
- [62] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 2337.
- [63] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organometallics* **1991**, 10, 1282-1286.
- [64] M.F. Lappert, A. Singh, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 271-278.
- [65] P. Gantzel, P.J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3450-3451.
- [66] I. Heldt, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 749-758.
- [67] [Li{(Bu)C(NtBu)<sub>2</sub>})<sub>2</sub> · LiOH · THF]<sub>2</sub>: (a) T. Chivers, A. Downard, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4347-4353; [Li{(FcC(NCy)<sub>2</sub>)(Et<sub>2</sub>O))]<sub>2</sub>: (b) J.R. Hagadorn, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 132-133; [(Li{(p-Tol)C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(thf))]<sub>2</sub>: (c) D. Stalke, M. Wedler, F.T. Edelman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, C1-C5; (d) [Li{(Ph)C(NPh<sub>2</sub>)}(HMPA)]<sub>2</sub>: J. Barker, D. Barr, N.D.R. Barnett, W. Clegg, I. Gragg-Hine, M.G. Davidson, R.P. Davies, S.M. Hodgson, J.A.K. Howard, M. Kliner, C.W. Lehmann, I. Solera-Lopez, R.E. Mulvey, P.R. Raithby, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 951-955.
- [68] C. Averbuj, E. Tish, M.S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8640-8646.
- [69] C.L. Boyd, B.R. Tyrrell, P. Mountford, *Acta Cryst.* **2002**, E58, m597-m598.

- [70] (a) J. J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249; (b) für nichtresonanzstabilisiertes Ylid, z. B.  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  ( $d(\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}) = 1.66 \text{ \AA}$ ), siehe: (c) U. Casellato, D. Ajo, G. Valle, B. Corain, B. Longato, R. Graziani, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1988**, *18*, 583-588; (d) J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 350-365.
- [71] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Z. Anorg. Chem.* **1990**, *29*, 1584-1586.
- [72] B. Luo, V.G. Young, W.L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 268-275.
- [73] C. Janiak, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1603-1607.
- [74] N.K. Dailey, K.E. Krakowiak, J.S. Bradshaw, M.M. England, X. Kou, R.M. Izatt, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2721-2728.
- [75] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 563-564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 583-584.
- [76] M.L. Cole, A.J. Davies, C. Jones, P.C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3093-3107.
- [77] (a) G.R. Giesbrecht, A. Shafir, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3601-3604; für weitere Beispiele siehe aktuelle Arbeiten von ROESKY *et al.* und Literatur hierin: P. Benndorf, C. Preuß, P.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2010**, doi: 10.1016/j.jorganchem.2010.07.020.
- [78] S.A. Lermontov, I.M. Rakov, S.V. Shakrov, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *149*, 75-83.
- [79] Etherspaltungen mit Organoalkalimetallverbindungen siehe: A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002-1019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 972-989.
- [80] N.C. Abacilar, *Dissertation*, Marburg, **2009**.
- [81] J.R. Goerlich, M. Farkens, A. Fischer, P.G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 707-715.
- [82] J.W. Sutherland, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 789-795.
- [83] L.D. Hansen, B.D. West, E.J. Baca, C.L. Blank, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6588-6592.
- [84] J. Laynez, M. Menendez, J.L.S. Velasco, A.L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 709-713.
- [85] T. Autrey, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5814-5820.
- [86] F. Ortica, G. Pohlers, J. C. Scaiano, J. F. Cameron, A. Zampini, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1357-1360.
- [87] Untersuchungen zur Einwirkung von UV-Strahlung auf den Zerfall stabilisierter Phosphazide im eigenen Arbeitskreis zeigten keinerlei lichtinduzierten Effekt: (a) N.C. Abacilar, *Dissertation*, Marburg, **2009**; (b) J. Kögel, *Diplomarbeit*, Marburg, **2010**.
- [88] J-P. Majoral, M. Zablocka, *New. J. Chem.* **2005**, *29*, 32-41.
- [89] vgl. Verschiebungswerte der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe in der Verbindung  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2$ :  $\delta_{\text{H}} = 2.45$  (d,  $^3J_{\text{HP}} = 9.3 \text{ Hz}$ ) und  $\delta_{\text{C}} = 36.7$  und  $37.0 \text{ ppm}$ .
- [90] G. Proulx, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6382-6383.
- [91] vgl. z. B.  $\delta_{\text{C}} = 116.4 \text{ ppm}$  für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$  in  $[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  oder  $\delta_{\text{C}} = 118.2 \text{ ppm}$  für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$  in  $[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .
- [92] Verbindungen des Typs  $[\text{CpZr}(\text{NR}_2)_3]$  zeigen eine  $\eta^5$ -Koordination der Cp-Einheit; beispielhaft: R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N.J. Taylor, K.J. Wiacek, S.P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507.
- [93] Zeitskalen für eine Mindestauflösung zweier Signale von 1 Hz:  $^1\text{H}$  ( $75 \mu\text{s} - 0.2 \text{ s}$ ),  $^{13}\text{C}$  ( $15 \mu\text{s} - 0.2 \text{ s}$ ),  $^{31}\text{P}$  ( $3 \mu\text{s} - 0.2 \text{ s}$ ): R.G. Bryant, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 933-935.
- [94] (a) F. Geoffre, N. Cloke, B. R. Elvidge, P.B. Hitchcock, V.M.E. Lamarche, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2413-2414; (b) P.L. Arnold, J.J. Hall, L.S. Natrajan, A.J. Blake, C. Wilson, *Dalton Trans.* **2003**, 1053-1055.
- [95] B.C. Challis, J.N. Iley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1489-1494.
- [96] K.D. Grimes, Y.-J. Lu, Y.-M. Zhang, V.A. Luna, J.G. Hurdle, E.I. Carson, J. Qi, S. Kudrimoti, C.O. Rock, R.E. Lee, *Chem. Med. Chem.* **2008**, *3*, 1936-1945.
- [97] M. Elfferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [98] (a) K. Hartke, M. Radau, *Arch. Pharmaz.* **1971**, *305*, 708-712; (b) C. Alonso-Moreno, F. Carrillo-Hermosilla, A. Garcès, A. Otero, I. López-Solera, A.M. Rodriguez, A. Antinolo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2789-2795.
- [99] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4037-4051; (siehe auch Literatur hierin).
- [100] N.K. Dey, C.K. Kim, W.H. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *30*, 975-978.
- [101] R. Ghosh, N.N. Adarsh, A. Sarkar, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5320-5322.
- [102] V.G. Lodochnikov, T.V. Gryaznova, P.I. Gryaznov, R.Z. Musin, A.M. Kibardin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 437-442.

# Kapitel 9: Polymerisationskatalyse

---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>404</b>
1.1	Meilensteine der Polymerisationskatalyse .....	404
1.2	Mechanismus der Polymerisationskatalyse unter Verwendung von CGCs der 4. Gruppe .....	407
1.3	CGCs der 4. Gruppe in der MMA-Polymerisation .....	410
<b>2</b>	<b>Ergebnisse der MMA-Polymerisation .....</b>	<b>414</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse der Olefinpolymerisation .....</b>	<b>420</b>
3.1	Olefin-Polymerisation mit CpPN-CGCs der 4. Gruppe .....	420
3.1.1	Reaktionsbedingungen und Temperaturabhängigkeit .....	420
3.1.2	Eingesetzte Co- und Präkatalysatoren .....	421
3.1.3	Einfluss des Cokatalysators auf die Ethen-Polymerisation .....	424
3.1.4	Einfluss des Zentralmetalls .....	427
3.1.5	Einfluss des Liganden und der Substituenten am Metallzentrum .....	428
3.1.6	Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen .....	432
3.1.7	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse .....	433
3.2	Olefin-Polymerisation mit CpPN-CGCs der 13. Gruppe .....	438
3.3	Olefin-Polymerisation mit Cp-Phosphoraniminato-Komplexen des Titans .....	440
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>442</b>
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>444</b>

## 1 Einleitung

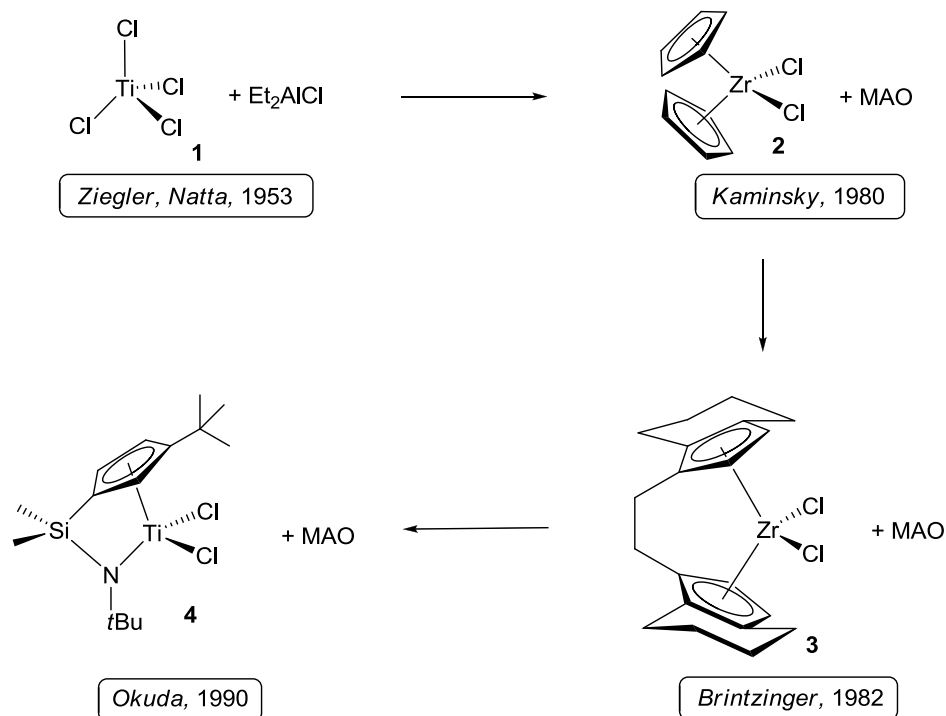
### 1.1 Meilensteine der Polymerisationskatalyse

Polymere und die daraus hervorgehenden Kunststoffe gehören heutzutage mit einem Weltproduktionsvermögen von 260 Millionen Tonnen (Stand 2007)<sup>[1]</sup> pro Jahr zu den wichtigsten Erzeugnissen der Industrie. Den größten Anteil an der Gesamtproduktionsmenge besitzen klassische Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen, die alleine bereits knapp 50% des Produktionsvolumens für sich beanspruchen.<sup>[2]</sup> Die herausragende Bedeutung der Kunststoffe ist darauf zurückzuführen, dass sie sich neben ihrer immensen Produktvielfalt und des großen Anwendungspotentials auch energiesparend und kostengünstig über katalytische Prozesse aus Rohöl gewinnen lassen. Die Monomerenvielfalt, der Einsatz verschiedenster Herstellungsprozesse sowie die Vielzahl der sich anschließenden Verarbeitungsmöglichkeiten lassen polymere Materialien immer mehr zu maßgeschneiderten Werkstoffen avancieren, deren Eigenschaftsprofile sich weitgehend individuell gestalten lassen.<sup>[3]</sup>

Im Folgenden soll kurz auf einige Meilensteine in der historischen Entwicklung der Polymerisationskatalyse eingegangen werden. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts galt Ethen noch als eine extrem schwer polymerisierbare Substanz. Nach dem I.C.I.-Hochdruck-Verfahren gelang es in den dreißiger Jahren erstmalig Ethen zu hochmolekularem Polyethylen mit echtem Kunststoffcharakter zu polymerisieren und dieses Verfahren im industriellen Maßstab zu etablieren.<sup>[4]</sup> Das I.C.I.-Hochdruck-Verfahren basiert auf einer radikalischen Polymerisation bei Drücken von 1000-3000 bar und Temperaturen von etwa 200°C<sup>[5]</sup> und wird auch heutzutage noch als großtechnisches Verfahren zur Gewinnung von Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) eingesetzt.<sup>[6]</sup> 1963 erhielten ZIEGLER und NATTA den Nobelpreis für Chemie für ihre bahnbrechenden Entdeckungen auf dem Gebiet der Polymerisation von Olefinen mit Mischkatalysatoren.<sup>[7]</sup> ZIEGLER entwickelte das MÜLHEIMER-Normaldruck-Verfahren, das ursprünglich auf der Katalysatorkombination  $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$  **1** (Abbildung 1) aufbaut und nach dem sich Ethen bei Normaldruck zu linearem Polyethylen mit hohem Kristallinitätsgrad, hoher Dichte (HDPE) und guter Verarbeitbarkeit herstellen ließ.<sup>[8]</sup> NATTA gelang es wenige Monate später, mit Hilfe der ZIEGLER-Katalysatoren erstmals Propen zu polymerisieren.<sup>[9]</sup> Außerdem erkannte er, dass die makroskopischen Polymereigenschaften durch die Konfiguration der Seitenketten im Polymer bestimmt werden und prägte die Begriffe ataktisch, syndiotaktisch und isotaktisch.<sup>[10]</sup> An der Optimierung der ZIEGLER-NATTA-Systeme herrschte seit deren Einführung hohes akademisches und industrielles Interesse. Moderne, an  $\text{MgCl}_2$ -Träger gebundene<sup>[11]</sup> ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren ( $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3/\text{LEWIS-Base}$ ) zeigen enorme Aktivitäten für die Polymerisation von Propen und führen hochstereoselektiv zur Bildung von isotaktisch aufgebautem Polymer.<sup>[12]</sup> Der Nachteil dieser Systeme liegt im heterogenen Aufbau der Katalysatoren. Die aktiven Zentren, die auf Flächen, Kanten oder Ecken der Festkörperoberfläche sitzen können, haben voneinander differierende Umgebungen und damit auch unterschiedliche Aktivitäten (*multi site catalysts*).<sup>[13]</sup> Dies führt im resultierenden Polymer zu breiten Molekulargewichtsverteilungen und somit hohen Polydispersitäten. Aufgrund dieser ausgeprägten



Uneinheitlichkeit der aktiven Zentren und des schwierigen Zugangs zu detaillierten Strukturinformationen wurden schon Ende der 50er Jahre die ersten homogenen Katalysatorsysteme auf Metallocenbasis für die Ethenpolymerisation entwickelt ( $[(C_5H_5)_2TiCl_2]/AlEt_3$ ).<sup>[14]</sup>



**Abbildung 1:** Meilensteine in der historischen Entwicklung der Olefinpolymerisationskatalyse.

Durch ihren strukturell einheitlichen Aufbau der Katalysatorzentren (*single site catalysts*) konnten sie wertvolle Dienste bei der Aufklärung des Polymerisationsmechanismus leisten.<sup>[15]</sup> Allerdings führte erst die Entdeckung von MAO (Methylaluminoxan) als Cokatalysator zu der Entwicklung der modernen, hochaktiven Metallocen-Polymerisationskatalysatoren **2**, die 10-100× aktiver als die klassischen ZIEGLER-NATTA-Systeme sind.<sup>[16]</sup> Mit den homogenen Polymerisationskatalysatoren sind Polymere zugänglich, die sich mit den klassischen ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren nicht herstellen lassen und die attraktive Produkteigenschaften besitzen. Dazu gehören z. B. ein noch geringerer Verzweigungsgrad und eine engere Molmassenverteilung. Polymerparameter wie die Molmasse, Molmassenverteilung, Comonomerinsertion sowie insbesondere die Taktizität lassen sich gezielt über das Cp-Liganddesign steuern. Ein weiterer Meilenstein war die Entwicklung der *ansa*-Metallocene durch BRINTZINGER.<sup>[17]</sup> Damit war die Grundlage für die Entwicklung von Metallocenkatalysatoren für die stereoselektive Propenpolymerisation<sup>[18]</sup> geschaffen. Die *ansa*-Brücke, die die beiden Cp-Liganden miteinander verbindet, fixiert die Konformation des Komplexes, wodurch das Katalysatorzentrum eine stereoregulierende Funktion ausüben kann.<sup>[19]</sup> So ermöglicht beispielsweise der in Abbildung 1 gezeigte Katalysator **3** mit  $C_2$ -Symmetrie die Synthese von isotaktischem Polypropylen.<sup>[20]</sup> In den folgenden Jahrzehnten wurden enorme universitäre und industrielle Anstrengungen in die bedarfsgerechte Optimierung des Katalysatordesigns gelegt. Struktur-Wirkungsbeziehungen verschiedener Metallocen-Katalysatoren hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der Ethen- und Propen-

Polymerisation mit Schwerpunkt auf dem Liganddesign finden sich in einem Übersichtsartikel von ALT und KÖPPL.<sup>[21]</sup> Über eine gezielte Veränderung von strukturellen Parametern durch Variation der Substituenten in 2- und 3-Position in *ansa*-Indenocenen berichten KLOSIN *et al.*<sup>[22]</sup> Die Arbeitsgruppe um PARKIN beschäftigte sich mit dem Einfluss der Länge der *ansa*-Brücke auf die Olefin-Polymerisation.<sup>[23]</sup> Eine Vielzahl an theoretischen Arbeiten zum metallocenkatalysierten Polymerisationsmechanismus wurde veröffentlicht.<sup>[24]</sup> Dabei zeigte sich, dass die Polymerisationsaktivität von Metallocen-Katalysatoren durch elektronische Effekte entscheidend beeinflusst wird, wobei elektronenreichere Komplexe tendenziell höhere Aktivitäten besitzen.<sup>[25]</sup> Sterische Effekte können allerdings dann dominieren, wenn entweder sterisch anspruchsvolle  $\alpha$ -Olefine oder sehr sperrige Liganden (z. B. Fluorenyl-Derivate) zum Einsatz kommen.<sup>[26]</sup> Eine Arbeit von 2008 befasst sich mit der erstmaligen Anwendung von Metallocenderivaten in der ringöffnenden Polymerisation von Lactiden.<sup>[27]</sup> Neueste Erkenntnisse zum Mechanismus der metallocenkatalysierten Polymerisation sowie zukunftssträchtige Anwendungsgebiete finden sich in einem aktuellen Review-Artikel von KAMINSKY *et al.*<sup>[28]</sup> Als weitere Meilensteine in der Entwicklung der Polymerisationskatalyse auf Basis von Cyclopentadienyl-Liganden seien die Halbsandwichkomplexe des Titans von ISHIHARA<sup>[29]</sup> ( $\text{CpTiCl}_3$ ) und KIM<sup>[30]</sup> [ $\text{Cp}^*\text{Ti}\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\}$ ] für die syndiotaktische Styrol-Polymerisation, JORDANS Isolierung eines Modellkomplexes für die katalytisch aktive Spezies in der Ethenpolymerisation ( $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}(\text{thf})][\text{BPh}_4]$ ),<sup>[31]</sup> EWENS<sup>[32]</sup>  $C_s$ -symmetrische *ansa*-Metallocene für die syndiotaktische Propylenpolymerisation,<sup>[33]</sup> WAYMOUTHS<sup>[34]</sup> Bis(3-phenyl)-indenylzirkoniumdichloride für die Bildung von isotaktisch-ataktischen Blockcopolymeren und schließlich JUTZIS<sup>[35]</sup> dialkylaminoethyl-funktionalisierte *ansa*-Zirkonocene für die gezielte Steuerung der Molekulargewichtsverteilung erwähnt.

1990 wurde von BERCAW<sup>[36]</sup> und OKUDA<sup>[37]</sup> eine neue Klasse aktiver Olefinpolymerisationskatalysatoren beschrieben, die in der Literatur als Familie der *Constrained-Geometry* Komplexe (CGCs) **4**<sup>[38]</sup> etabliert wurden. Bedingt durch ihre offene Struktur sind diese in der Lage lineare  $\alpha$ -Olefine<sup>[39]</sup> (Bildung von LLDPE), cyclische Monomere (z. B. Norbornen)<sup>[40]</sup> sowie aromatische Olefine (z.B. Styrol)<sup>[41]</sup> mit hohen Einbauraten in die Polymerkette einzubauen oder auch teilweise zu homopolymerisieren.<sup>[42]</sup> Die bei der Polymerisation mit CGCs mögliche Kombination aus abnehmender Neigung zu  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung bei steigenden Polymerisationstemperaturen und gleichzeitig hohem Comonomer-Einbau hat zu einer Klasse völlig neuartiger hauptsächlich linearer Polymere („*long chain branched polyethylene*“) geführt.<sup>[43]</sup> In diesen kommen vereinzelt langkettige Verzweigungen vor. Die neuartigen Werkstoffe kombinieren die vorteilhaften Materialeigenschaften wie Festigkeit und Härte von LLDPE mit den Schmelzeigenschaften von LDPE, was zu einer deutlich besseren Verarbeitbarkeit führt.<sup>[44]</sup> Zudem offenbaren CGC-Systeme ein großes Potential in der Copolymerisation von polaren Monomeren mit Olefinen.<sup>[45]</sup> Hierdurch besteht unter anderem die Möglichkeit CG-Systeme in der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) zu verwenden (siehe Kapitel 1.3). Gegenüber MAO weisen CGCs sogar eine höhere Stabilität auf wie herkömmliche Metallocen-Derivate.<sup>[46]</sup> Die thermische Stabilität der Alkyl-Spezies liegt sogar i. d. R. deutlich höher, wodurch auch erhöhte Polymerisationstemperaturen ermöglicht werden (130-160°C).<sup>[44]</sup> In der Weiterentwicklung dieser Katalysatorklasse

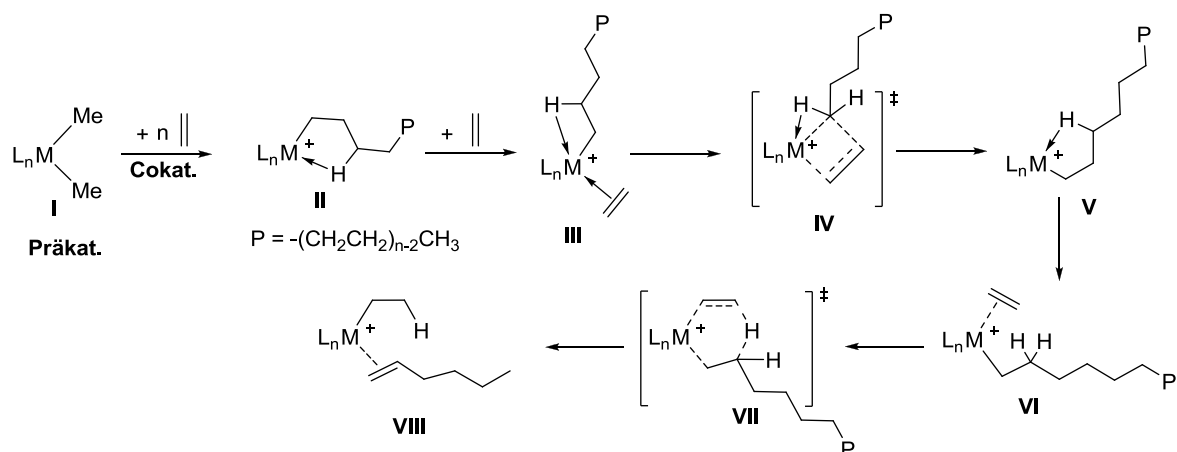
hinsichtlich deren technischer Anwendung haben sich insbesondere die Firmen Dow<sup>[47]</sup> und Exxon<sup>[48]</sup> hervorgetan. DOW CHEMICAL entwickelte die sogenannte INSITE<sup>®</sup>-Produktionstechnologie<sup>[49]</sup> bei der unter Einsatz von CGCs Polymere mit einem breiten Eigenschaftsspektrum dargestellt werden können, die von LLDPE bis hin zu Polyolefin-Elastomeren reichen und bereits breitflächig in der Verpackungsindustrie und für medizinische Bauteile verwendet werden.<sup>[50]</sup> Ethen-1-Octen-Copolymere mit einem Comonomergehalt des  $\alpha$ -Olefins unter 20 Gewichtsprozent werden unter dem Handelsnamen Affinity<sup>®</sup> (DOW) als Polyolefin-Plastomere angeboten, während Ethen-1-Octen-Copolymere mit einem Comonomergehalt über 20 Gewichtsprozent elastomeren Charakter besitzen (Engage<sup>®</sup>, DOW).<sup>[51]</sup> Ethen-1-Octen-Copolymere sind heutzutage die am meisten produzierten Polyolefine, die mittels *single site* Katalysatoren technisch hergestellt werden.<sup>[52]</sup>

In den letzten 20 Jahren wuchs das Interesse zunehmend in Richtung der sogenannten „Post-Metallocen-“<sup>[53]</sup> sowie „Non-Cp-Katalysatoren“.<sup>[54]</sup> Zu den wichtigsten Entwicklungen gehören hier FUJITAS Phenoxy-Imin-<sup>[55]</sup> und Pyrrolid-Imin-Katalysatoren<sup>[56]</sup> der Gruppe 4 sowie die von BROOKHART<sup>[57]</sup> und GIBBSON<sup>[58]</sup> entwickelten sterisch anspruchsvollen Nickel(II)-, Palladium(II)-, Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexe mit bidentaten  $\alpha$ -Diimin- und tridentaten Bis(imino)pyridin-Liganden.

## 1.2 Mechanismus der Polymerisationskatalyse unter Verwendung von CGCs der 4. Gruppe

Der Mechanismus der durch CG-Komplexe katalysierten Olefinpolymerisation ist auch heutzutage noch nicht in allen Details aufgeklärt und beruht im Wesentlichen auf quantenchemischen Modellstudien von vereinfachten CpSiN-Komplexen der 4. Gruppe. Allgemein anerkannt ist jedoch die Vorstellung, dass die Reaktion in den Grundzügen nach dem COSSEE-ARLMAN-Mechanismus<sup>[59]</sup> verläuft. Bei der katalytisch aktiven Spezies handelt es sich um einen koordinativ ungesättigten kationischen Alkylkomplex, an dem im Initiationsschritt des Polymerisationsmechanismus zunächst ein Alken koordiniert. Aufgrund der niedrigen Insertionsbarriere und der geringen Stabilität von  $d^0$ -Alken-Komplexen waren solche Alken-Addukte lange Zeit nicht detektierbar.<sup>[60]</sup> Erst 2009 gelang es ZIEGLER und Mitarbeitern erstmalig eine  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{Alken})]^+$ -Spezies, die ohne Chelatstabilisierung auskommt, zu isolieren.<sup>[61]</sup> Bei den üblichen Syntheserouten zur Darstellung von CGCs werden als Reaktionsprodukte Dialkyl-, Diamido- oder Dichloro-Derivate erhalten. Für den Einsatz in der Polymerisationskatalyse müssen diese Präkatalysatoren mit Hilfe eines Cokatalysators zunächst in die katalytisch aktive Spezies überführt werden. Die Funktion des Cokatalysators (detaillierte Abhandlung siehe Kapitel 3.1.3) wird häufig von MAO (Methylaluminoxan) eingenommen, welches in der Lage ist sowohl Alkyl- und Chlorido- als auch Amido-Spezies für die Polymerisationskatalyse zu aktivieren. MAO erfüllt als Cokatalysator mehrere Aufgaben gleichzeitig. Zum Einen bildet es mit dem Präkatalysator eine Methylspezies **I** (Schema 1), da es als Methylierungsmittel fungiert. Weiterhin ist es als LEWIS-Säure in der Lage ein Methylanion am Zentralatom zu abstrahieren und fungiert als nichtkoordinierendes Gegenion zum kationischen Alkyl-Komplex. Da es meist im großen Überschuss zugegeben wird, übernimmt es zudem die Funktion als „Scavenger“. Als MAO-

Ersatz wird häufig auch MMAO (*modified methylaluminoxane*) verwendet, welches durch kontrollierte Hydrolyse einer Mischung aus TMA und TIBA zugänglich ist und über eine erhöhte Lagerstabilität sowie Löslichkeit in unpolaren Solventien verfügt.<sup>[62]</sup> Für einige *single site catalysts* wurde allerdings von einer schlechteren Aktivität in der Polymerisationskatalyse berichtet,<sup>[63]</sup> was auf die stark reduzierenden Eigenschaften von MMAO zurückgeführt wird.<sup>[64]</sup> Werden als Präkatalysatoren Alkyl-Spezies eingesetzt, dann können für die Aktivierung auch Perfluorarylborane oder -borate<sup>[65]</sup> eingesetzt werden. Klassische Vertreter sind BCF (BCF = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>),<sup>[66]</sup> [Ph<sub>3</sub>C][BAR<sup>F</sup>] (BAR<sup>F</sup> = B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>),<sup>[67]</sup> [HNMe<sub>2</sub>Ph][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[68]</sup> und [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BAR<sup>F</sup>], (BAR<sup>F</sup> = B{3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}<sub>4</sub>).<sup>[69]</sup> Während das Tritylsalz und BCF die kationische Spezies über Alkylabstraktion generieren, gelingt dies mit den anderen beiden Reagenzien durch eine BRØNSTEDT-Säure-Base-Reaktion. Neben diesen klassischen Aktivierungsmethoden wurden von der Arbeitsgruppe um ERKER<sup>[70]</sup> die kationischen und anionischen Teile in einem „zwitterionischen Metallocen“ kombiniert. Nahezu zeitgleich und unabhängig davon wurde dieses Prinzip von Devore *et al.*<sup>[71]</sup> an CG-Komplexen des Titans angewandt. Die Rolle des Cokatalysators, seine Variationsmöglichkeiten<sup>[72]</sup> und aktuelle Vorstellungen über die ablaufenden Mechanismen bei der Katalysatoraktivierung<sup>[73]</sup> wurden in Übersichtsartikeln beschrieben.



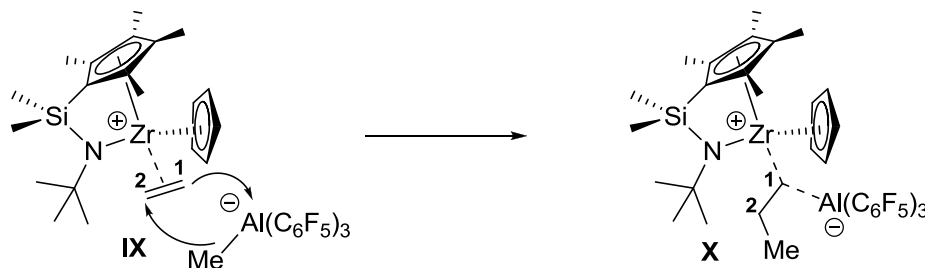
**Schema 1:** Polymerisationsmechanismus nach ZIEGLER und Mitarbeitern (M = Metallzentrum, P = Polymerstrang, Cokat. siehe Erläuterung Text).<sup>[74]</sup>

ZIEGLER und Mitarbeiter zeigten 1996/1997 in zwei aufeinanderfolgenden theoretischen Studien,<sup>[75]</sup> dass für CG-Komplexe ein Mechanismus anzunehmen ist, der stark an den von BROOKHART und GREEN eingeführten „verbesserten COSSEE-ARLMAN“-Mechanismus angelehnt ist (Schema 1).<sup>[76]</sup> Es wurde gefunden, dass für CG-Komplexe die kationische Spezies im Grundzustand am besten durch eine  $\gamma$ -H-agostische Wechselwirkung stabilisiert wird (Spezies II). Die Koordination des Olefins mit seinen besetzten  $\pi$ -Orbitalen kann *syn* oder *anti* zum  $\gamma$ -H-Atom des stabilisierten Kations erfolgen, entsprechend einem *frontside*- oder *backside*- Mechanismus, wobei erster zu dominieren scheint. Der zunächst gebildete  $\gamma$ -agostische  $\pi$ -Komplex (nicht abgebildet) stabilisiert sich unter Ausbildung einer  $\beta$ -H-agostischen Wechselwirkung (Spezies III). Erst dann erfolgt die migratorische Olefininsertion in die Metall-Kohlenstoffbindung über einen viergliedrigen Übergangszustand, wobei der Übergangszustand durch eine  $\alpha$ -H-agostische Wechselwirkung stabilisiert wird (Übergangszustand IV). Die dabei gebildete Spezies V weist erneut eine freie Koordinationsstelle auf, so dass der Katalysezyklus von Neuem beginnen kann. Der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Insertionsschritt. Auch der dominierende Terminationsmechanismus scheint im Fall der CGCs nicht wie für eine Vielzahl von anderen metallorganischen Alkylspezies die  $\beta$ -Hydrideliminierung<sup>[77]</sup> oder  $\beta$ -Methyleliminierung,<sup>[78]</sup> sondern eine  $\beta$ -Hydridübertragung von der gewachsenen Alkylkette auf ein *side-on* koordinierendes Olefin zu sein. Dabei wird ausgehend von **VI** ein sechsgliedriger Übergangszustand **VII** durchlaufen, bevor im Terminationsschritt die nun über die neu gebildete olefinische Einheit an das Metallatom koordinierende Polymerkette **VIII** die Koordinationssphäre desselben verlässt.

1998 zeigten LANZA<sup>[79]</sup> *et al.* in einer theoretischen und DECK *et al.*<sup>[80]</sup> parallel in einer experimentellen Studie die essentielle Abhängigkeit der Polymerisationsrate vom Lösungsmittel und dem Gegenion der aktiven Spezies. Darauf aufbauend zeigten theoretische Arbeiten von ZIEGLER und Mitarbeitern, dass die Gegenionen mit Solvensmolekülen und Monomeren, um die freie Stelle in der Koordinationssphäre des Metallzentrums in der aktiven Katalysatorspezies konkurrieren.<sup>[81]</sup> Für verschiedene CGCs ( $M = \text{Ti, Zr}$ ) mit  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als Gegenion wurde gefunden, dass die Dissoziation des Kontaktionenpaares unter Bildung des Ethen-Addukts einen endothermen Prozess darstellt.<sup>[82]</sup> Hingegen ist die Insertion eines Toluol-Moleküls in das betreffende Kontaktionenpaar für CGCs des Zirkoniums exotherm und könnte somit zusätzlich ein großes Hindernis für die Polymerisationsaktivität darstellen. In den Folgejahren erschienen viele weitere theoretische Studien, die sich mit dem Einfluss des Lösungsmittels und des Gegenions auf den Polymerisationsverlauf beschäftigten.<sup>[83]</sup> Als Fazit einer theoretischen Arbeit von XU *et al.* aus dem Jahr 2004 wird postuliert, dass das Gegenion nicht nur Einfluss auf die Insertionsbarriere nimmt, sondern sogar den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Polymerisationsmechanismus von Ethen-Insertion auf Ethen-Aufnahme verschieben könnte.<sup>[84]</sup> Diese Hypothese könnte erklären, warum die Aktivität von CGCs mit dem sterischen Anspruch<sup>[85]</sup> und der Elektronendonorfähigkeit des Ligandenregimes<sup>[86]</sup> sowie dem elektronenziehenden („nicht-koordinativen“) Charakter des Gegenions<sup>[72]</sup> korreliert werden kann, da durch genannte Faktoren eine Ionenpaarseparierung erleichtert wird. ZIEGLER *et al.* zeigten bei Berechnungen mit dem Modellkomplex  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ , dass die Aktivierungsbarriere für die Ethen-Aufnahme höher liegt (9.5 kcal/mol), als die für den Insertionsschritt (6.8 kcal/mol).<sup>[87]</sup> Des Weiteren postulierten sie, dass nach jedem Insertionsschritt das Anion an die aktive Spezies rekoordiniert. BRINTZINGER und Mitarbeiter zeigten in einer kinetischen Studie mit Dibutylether als „Ethen-Modellsubstrat“, dass die Anionen-Verdrängung an Zirconoceniumionen mit  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als Gegenion langsam ist und zu einer Induktionsperiode führt. Nach dieser Induktionsperiode steht eine schnell ablaufende Insertionsreaktion mit einer langsamen Anionenrekoordination in Konkurrenz.<sup>[88]</sup> Für Katalysatorsysteme mit  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  als Gegenion berechneten sie, dass eine Anionenrekoordination aus kinetischen Gründen unwahrscheinlich ist.<sup>[89]</sup> In weiterführenden theoretischen Arbeiten von YANG und JO<sup>[90]</sup> sowie von MALANI *et al.*<sup>[91]</sup> wurden auch die Mechanismen der CG-katalysierten Ethen/Styrol- und Ethen/1-Buten-Copolymerisation unter Berücksichtigung der Gegenionen untersucht. Neben dieser Vielzahl an theoretischen Berechnungen machten CHEN und Mitarbeiter 2002 eine interessante experimentelle Entdeckung.<sup>[92]</sup> Sie fanden, dass der kationische CGC  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)][\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  ohne insertierbare Alkylgruppe (Schema 2, links) hohe Aktivitäten in der Ethen/1-Octen-Copolymerisation zeigt und postulierten einen

Mechanismus bei dem im Initialisierungsschritt der nukleophile Angriff des durch das Gegenion polarisierten Olefins an das Metallzentrum (**IX**) erfolgt, wodurch ein bimettallischer Komplex mit Alkyl-Funktion generiert wird, in die ein Ethen-Molekül inserieren kann (**X**). Dieses unerwartete Ergebnis von CHEN und Mitarbeitern erweitert zum Einen beträchtlich das Spektrum an potentiell polymerisationsaktiven Katalysatoren<sup>[93]</sup> und zeigt zum Anderen die Komplexität und Vielseitigkeit der Polymerisationsmechanismen, die einen uniformen und bis ins kleinste Detail geklärten Mechanismus unwahrscheinlich erscheinen lassen.



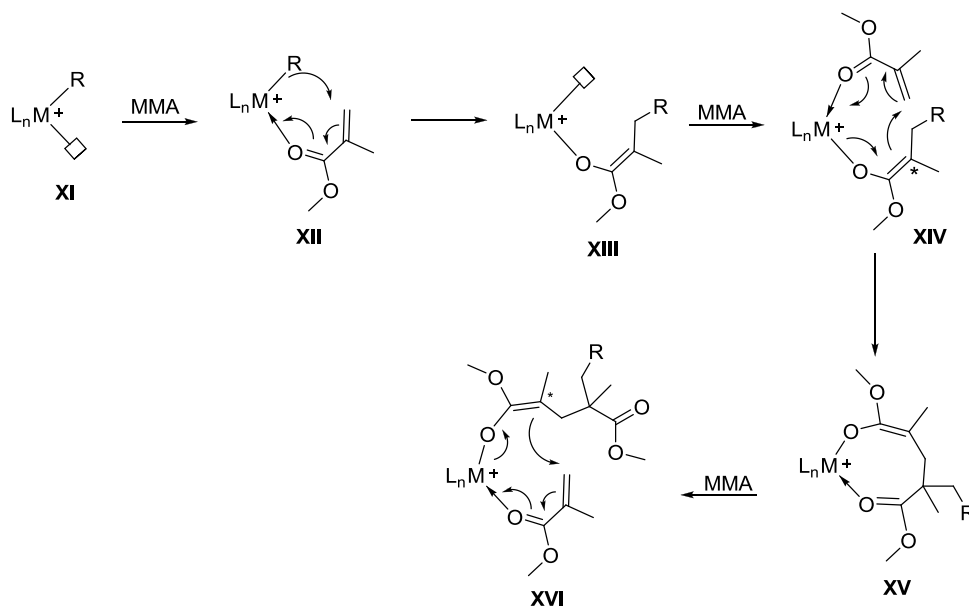
**Schema 2:** Postulierter Initialisierungsschritt der Polymerisationskatalyse durch den CGC  $[(C_5Me_4SiMe_2NzBu)Zr(C_5H_5)][MeAl(C_6F_5)_3]$ .

### 1.3 CGCs der 4. Gruppe in der MMA-Polymerisation

Methylmethacrylat ist der monomere Baustein für einen der gebräuchlichsten Massenkunststoffe (Polymethylmethacrylat), welches unter dem Markennamen PLEXIGLAS<sup>®</sup> gehandelt wird. Es handelt sich um einen bruchfesten, transparenten, thermoplastischen Kunststoff, der durch seinen glasartigen Charakter bei der Einführung 1933 neue Akzente auf dem Kunststoffmarkt setzte und heutzutage aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken ist.<sup>[94]</sup> Um die Materialeigenschaften des Polymers bedarfsgerecht einstellen zu können, ist eine gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur nötig. Besonders die Darstellung von syndiotaktischen PMMA ist von hohem Stellenwert, da die Glasübergangstemperatur eine wichtige Materialeigenschaft, mit dem Grad der Syndiotaktizität ansteigt.<sup>[95]</sup> Während die radikalische Polymerisation generell ataktisches PMMA liefert, ist sowohl hochgradig iso- als auch syndiotaktisches PMMA über die anionische Polymerisation unter Verwendung von Aluminiumalkylen, Lithiumalkylen oder GRIGNARD-Reagenzien als Initiatoren zugänglich. Allerdings ist hierfür eine sorgfältige Einstellung der Reaktionsparameter, wie Additive, Lösungsmittel und Temperaturen von Nöten.<sup>[96]</sup> Des Weiteren ist es sehr schwierig eine hohe Stereoregularität bei gleichzeitig hohem Molekulargewicht und geringer Molmassenverteilung durch ein einzelnes Initiatorsystem zu erreichen. YASUDA und Mitarbeiter machten 1992 die bahnbrechende Entdeckung, dass dimere Samarocehydride  $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$  dazu in der Lage sind MMA, syndiospezifisch (95% Isotaktizität,  $T = -95^\circ C$ ) und mit sehr hohen Molekulargewichten über einen Koordinations-Additions-Mechanismus „lebend“ zu polymerisieren.<sup>[97]</sup> In Folgearbeiten zeigte die Gruppe um YASUDA, dass auch Methylthallanocene<sup>[98]</sup>  $[(C_5Me_5)_2LnMe(thf)]$  ( $Ln = Sm, Y, Yb, Lu$ ) und entsprechende Aluminate<sup>[99]</sup>  $[(C_5Me_5)_2Ln(\mu-Me)_2AlMe_2]$  ( $Ln = Y, Yb, Lu$ ) das gleiche Reaktivitätsprofil gegenüber MMA aufweisen, wobei die Aktivität mit größer werdendem Zentralmetall ansteigt. Fast zeitgleich zur ersten Arbeit um die Arbeitsgruppe von YASUDA zeigten COLLINS

und WARD, dass auch Zirconocen-Derivate zur syndiospezifischen Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt werden können. Dazu verwendeten sie ein Zweikomponentensystem bestehend aus einem kationischen Zirconocenium-Komplex  $[(C_5H_5)_2ZrMe(thf)][BPh_4]$  als Katalysator und einem neutralen Zirconocen  $[(C_5H_5)_2ZrMe_2]$  als Initiator.<sup>[100]</sup> COLLINS und Mitarbeitern gelang es später, einen plausiblen bimetallichen Reaktionsmechanismus zu formulieren, den sie als „Polymer-Transfer-Polymerisation“<sup>[101]</sup> bezeichneten.<sup>[102]</sup> Die Arbeiten von YASUDA und Mitarbeitern sowie von COLLINS und WARD waren die Initialzündung für eine Reihe von Folgepublikationen verschiedener Arbeitskreise zur metallocenkatalysierten MMA-Polymerisation und führten beispielsweise auch zur Darstellung aktiver Metallocen- und Halbsandwich-Komplexe der 5. Gruppe für die syndiospezifische MMA-Polymerisation.<sup>[103]</sup> Für zusammenfassende Darstellungen sei an dieser Stelle auf Review-Artikel zu dieser Thematik verwiesen.<sup>[104]</sup>

Der Mechanismus der MMA-Polymerisation (Schema 3) ist für kationische *ansa*-Metallocene und CGCs generell analog dem Mechanismus, der bei den entsprechenden isoelektronischen, neutralen Seltenerdverbindungen gefunden wird, zu formulieren (Schema 3).

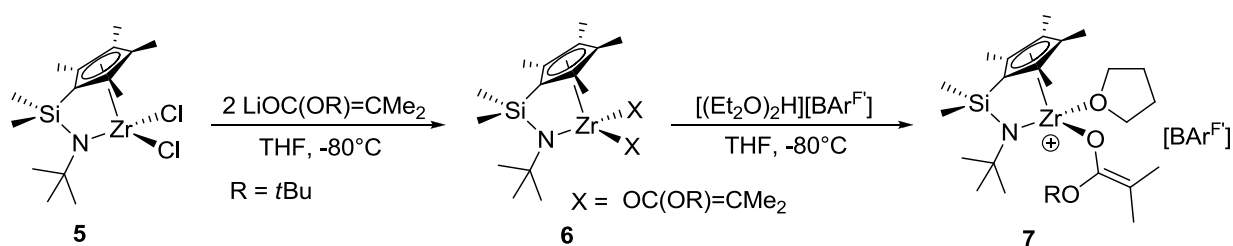


**Schema 3:** Koordinations-Additions-Mechanismus der MMA-Polymerisation für kationische CGCs ( $\square$  = freie Koordinationsstelle; M = Ti, Zr, Hf; R = Alkylkette; \* = prochirales Zentrum).

Im Initialisierungsschritt dieses Koordinations-Additions-Mechanismus findet eine konjugate 1,4-Addition (sogenannte MICHAEL-Addition) des Substituenten R (R = Alkyl-) an das metallgebundene Enon statt, wobei eine kationische Esterenolat-Spezies **XIII** gebildet wird. Theoretische Berechnungen zeigen, dass dieser Initialisierungsschritt für unverbrückte Halbsandwichkomplexe endotherm, hingegen für verbrückte Halbsandwichkomplexe exotherm ist.<sup>[105]</sup> Daraus resultieren relevante mechanistische Unterschiede (siehe bimetallicher Mechanismus nach COLLINS und WARD),<sup>[102]</sup> die sich darin zeigen, dass für *ansa*-Metallocene und CGCs aufgrund ihrer sterischen Offenheit ein intramolekularer Mechanismus ermöglicht wird, wodurch die Propagationsschritte nach einem unimetalischen Prozess verlaufen. Nach Koordination eines weiteren MMA-Moleküls wird Spezies **XIV** gebildet. Erneut findet eine 1,4-Addition statt, wobei in diesem Fall das metallgebundene

Enolat als Nukleophil fungiert. Dabei wird eine achtgliedrige Ringstruktur ausgebildet (**XV**). Nach Dissoziation der neutralen, terminalen Ester-Funktion wird erneut ein Molekül MMA koordinativ gebunden und der Propagationsmechanismus schreitet über den bereits beschriebenen 1,4-Additionsmechanismus fort. Die Stereoselektivität erfolgt bei  $C_S$ - und  $C_{2v}$ -symmetrischen Präkatalysatoren über Stereodifferenzierung der beiden diastereotopen Halbräume<sup>[104c]</sup> um das prochirale Kohlenstoffatom des betreffenden Esterenolats, an dem die wachsende Polymerkette gebunden ist (Spezies **XVI**). Triebkraft ist wahrscheinlich die Vermeidung einer ungünstigen sterischen Interaktion zwischen der Methylgruppe des Enons und dem am Prochiralitätszentrum gebundenen Rest R.<sup>[104b,106]</sup> Die Folge der Stereodifferenzierung über das soeben aufgeführte „*chain-end-control*“ ist die Bildung von syndiotaktisch angereichertem PMMA. Bei Verwendung chiraler Präkatalysatoren ( $C_n$ -Symmetrie) ist in Folge von „*enantiomorphic-site-control*“ bei ausreichender Stereoinduktion mit der Bildung von isotaktisch angereichertem PMMA zu rechnen.<sup>[107]</sup> Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde für CGCs des Titans die MICHAEL-Addition gefunden,<sup>[108]</sup> während für *ansa*-Metallocene des Zirkoniums die assoziative Ringöffnung des zyklischen Achtring-Enolates<sup>[109]</sup> durch ein weiteres MMA-Molekül als langsamster Reaktionsschritt identifiziert wurde.

YASUDA und Mitarbeiter beschrieben bereits in ihrer ersten Arbeit zur lanthanocen-katalysierten MMA-Polymerisation die strukturelle Charakterisierung des Achtring-Esterenolat-Intermediates  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{MMA})_2\text{H}]$  (vgl. Spezies **XV**), als klares Indiz für einen konjugaten Additionsmechanismus. Die Synthese desselben gelang ihnen durch Umsetzung des Präkatalysators  $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{H}]_2$  mit zwei Äquivalenten MMA.<sup>[97]</sup> Eine vergleichbare einfache Umsetzung, die zu isolierbaren Intermediaten des in Schema 3 gezeigten Mechanismus führt, ist für Metallocenderivate und CGCs der 4. Gruppe nicht bekannt. In Schema 4 ist die Reaktionssequenz abgebildet mit der es gelang eine Modellverbindung für die aktive Spezies **XIII** darzustellen.<sup>[110]</sup>

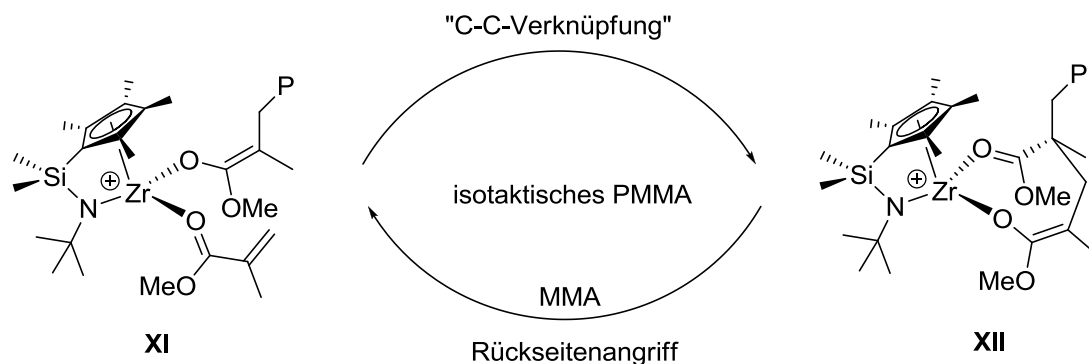


**Schema 4:** Darstellung eines Modellkomplexes der Spezies **XIII**.

Dazu wurde zunächst über salzmetathetische Umsetzung ausgehend von **5** mit  $\text{LiOC(OR)=CMe}_2$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ) ein Bisesterenolat **6** generiert. Die anschließende Protonierung mit der „BROOKHART-Acid“  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{BAR}^F]$  führte selektiv zur Bildung des kationischen Esterenolat-Komplexes **7**. Auch die Darstellung einer zu **XV** analog aufgebauten Spezies mit Achtringstrukturmotiv<sup>[95,109]</sup> sowie dessen kristallographische Charakterisierung wurde mittlerweile für einen kationischen *ansa*-Zirconocen-Komplex beschrieben. Als Edukt wurde dabei ebenfalls ein Bisesterenolat verwendet, welches nach Aktivierung mit zwei Äquivalenten  $[\text{MMA} \cdot \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  das betreffende Additionsprodukt ausbildet.<sup>[111]</sup> Der



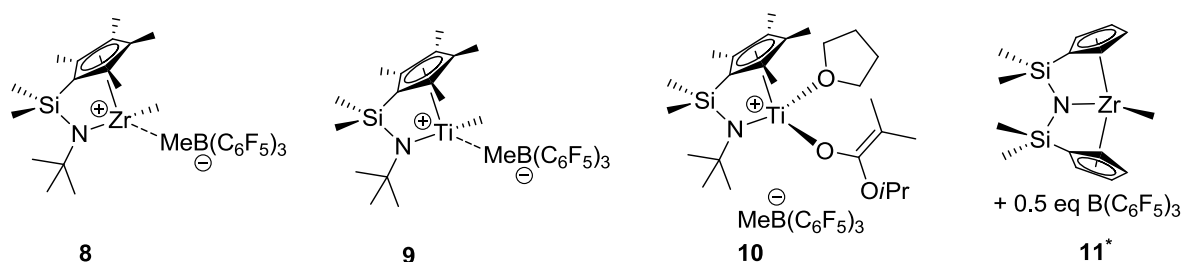
kationische Esterenolat-*CGC* **7** ist bei tiefen Temperaturen in der Lage MMA mit mäßigen Aktivitäten zu polymerisieren.<sup>[110]</sup> Unerwarteterweise wurde trotz  $C_S$ -Symmetrie des Präkatalysators **5** hochgradig isotaktisches PMMA erhalten (> 95% Isotaktizität), was auf Stereokontrolle *via* „*enantiomorphic-site-control*“ hindeutet. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass die MMA-Addition fast ausschließlich von einer der beiden enantiotopen Koordinationsstellen des Komplexes **XI** stattfinden muss.<sup>[108]</sup> Daraufhin wurde der in Schema 5 dargestellte Mechanismus postuliert.



**Schema 5:** Mechanismus der *CGC*-katalysierten isospezifischen MMA-Polymerisation.

Dieser basiert darauf, dass die 1,4-Addition im Komplex **XI**, die zur C-C-Knüpfung führt, schneller ist als eine Dissoziation des MMA-Monomers, was in einer Racemisierung des Katalysatorkomplexes resultieren würde. Des Weiteren muss die Dissoziation des terminalen Esters langsamer sein als der Rückseitenangriff eines weiteren MMA-Moleküls.

In Abbildung 2 sind alle *CGCs* dargestellt, deren Verwendung für die MMA-Polymerisation in der Literatur beschrieben ist.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 2:** Eingesetzte *CGCs* für die MMA-Polymerisation (\* = die Natur der katalytisch aktiven Spezies wurde nicht zweifelsfrei ermittelt).<sup>[105,114]</sup>

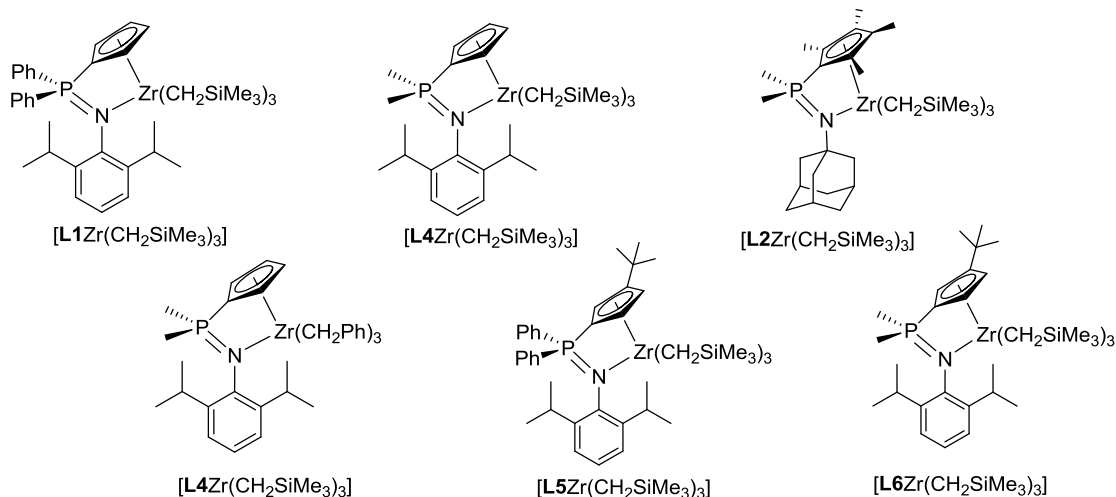
Während der Komplex **8** inaktiv in der MMA-Polymerisation ist, fungiert Komplex **9** im Temperaturbereich zwischen 25-100°C als aktiver Katalysator für die syndiospezifische „lebende“ MMA-Polymerisation ( $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{PDI} = 1.09$ , Syndiotaktizität 80%).<sup>[108]</sup> Dieses Katalysatorprofil ist umso höher zu bewerten, unter der Prämisse, dass das kationische *ansa*-Zirkonocenderivat  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{Flu})\text{Zr}(\text{thf})\{\text{OC}(\text{OiPr})=\text{CMe}_2\}]$  bislang das einzige gefundene Katalysatorsystem ist, welches bei moderaten bis hohen Temperaturen in der Lage ist mit hoher Stereoregularität syndiotaktisches PMMA zu bilden (>90%,  $50^\circ\text{C}$ ).<sup>[95]</sup> Komplex **10**, welcher eine Modellverbindung für die aktive Spezies des Koordinations-Additions-

Mechanismus darstellt, zeigt im Einklang mit dieser mechanistischen Vorstellung eine vergleichbare Aktivität und Syndiospezifität in der MMA-Polymerisation wie **9**. Die katalytische Inaktivität des Komplexes **8**, ist auf den ersten Blick inkonsistent mit den erzielten Aktivitäten der Komplexe **7**, **9** und **10**, lässt sich aber auf Basis der bisherigen Beobachtungen aus der analogen *ansa*-Metallocen-katalysierten MMA-Polymerisation erklären. Dort wurde gezeigt, dass synthetisch vorgebildete kationische Zirconocen-Esterenolate deutlich höhere Aktivitäten besitzen als ihre „vermeintlich“ *in situ* gebildeten Pendants. Es wurde postuliert, dass kationische *ansa*-Zirconocen-Derivate ineffizient bezüglich des Initialisierungsschrittes, also der MICHAEL-Addition des Alkylrestes auf das koordinierte Enon, sind, wodurch das aktive kationische Esterenolat nicht selektiv gebildet wird.<sup>[113]</sup> Diese Hypothese erklärt auch die Diskrepanz der Komplexe **7** und **8** bezüglich der Aktivität in der MMA-Polymerisation.

CGC **11** zeigt nach Zugabe von 0.5 eq BCF moderate Aktivitäten<sup>[114]</sup> in der MMA-Polymerisation, während die analoge Umsetzung des Komplexes **11** mit 1 eq BCF zu einem inaktiven Katalysatorsystem führt. Diese Beobachtung ist ein eindeutiger Hinweis auf einen bimetalischen Mechanismus wie er von COLLINS *et al.*<sup>[100]</sup> bereits für Halbsandwichverbindungen beschrieben wurde.

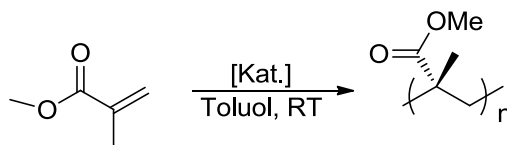
## 2 Ergebnisse der MMA-Polymerisation

Die in Abbildung 3 dargestellten Komplexe wurden als repräsentative Vertreter von CpPN-Alkyl-Spezies als Präkatalysatoren in der MMA-Polymerisation getestet.<sup>[115]</sup>



**Abbildung 3:** In der MMA-Polymerisation getestete CpPN-Präkatalysatoren.

Bezüglich der Reaktionsbedingungen wurde sich an üblichen MMA-Polymerisationsprotokollen unter Verwendung von kationischen Komplexen der Gruppe 4 orientiert (Lösungsmittel: Toluol, T = 25°C, Reaktionsdauer: 24 h, Katalysatorkonzentration: 0.5 mol%).<sup>[116]</sup> Die kationische Spezies wurde durch Umsetzung von 0.05 mmol Präkatalysator mit 0.05 mmol Cokatalysator *in situ* generiert (Lösungsmittel: 4 mL Toluol, Katalysatorkonzentration: 0.5 mol%), 1.07 mL MMA zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Dann wurde durch Zugabe von salzsaurer Methanollösung die Reaktion beendet.



**Schema 6:** Reaktionsbedingungen der Polymerisation von MMA.

Mit den Präkatalysatoren  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wurde je ein Polymerisationsversuch mit den drei gängigen Cokatalysatoren BCF,  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  durchgeführt, um einen für diese Systeme präferiertes Aktivierungsreagenz zu ermitteln. Mit diesem wurden dann weitere Polymerisationsversuche mit den Präkatalysatoren  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ,  $[\mathbf{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  durchgeführt. Die erzielten Ausbeuten an PMMA, die nach 24 h Reaktionszeit mit diesen Komplexen erzielt wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt.

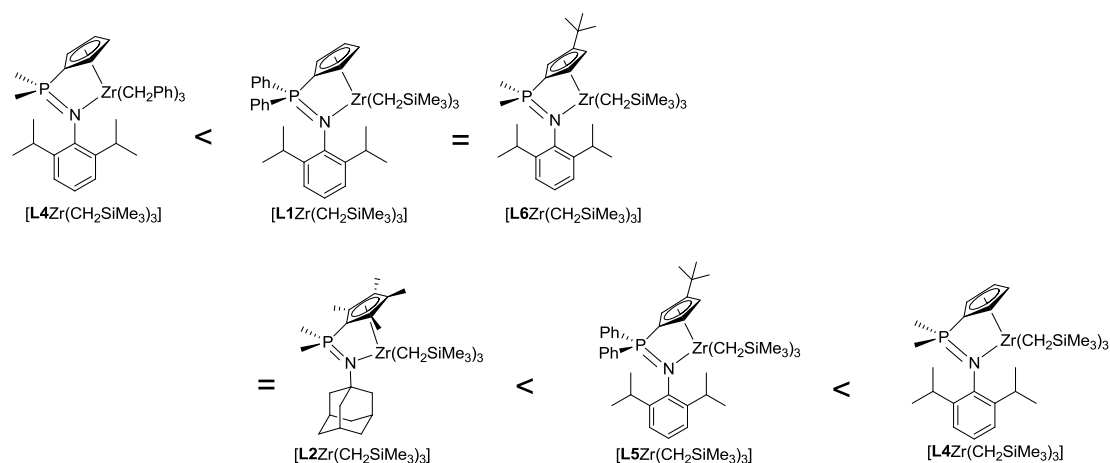
**Tabelle 1:** Erzielte Ausbeuten an PMMA in der MMA-Polymerisation in Abhängigkeit vom Cokatalysator.

Präkatalysator	BCF	$[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$
$[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	1%	1%	3%
$[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	2%	3%	(0.1%)
$[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	8%	15%	4%
$[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$		/	
$[\mathbf{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$		14%	
$[\mathbf{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$		3%	

$\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

Zunächst einmal ist festzustellen, dass alle neun Präkatalysator/Cokatalysator-Kombinationen (für die Neosilyl-Komplexe) aktiv in der katalytischen MMA-Polymerisation sind. Bezüglich der eingesetzten Cokatalysatoren zeigen sich signifikante Unterschiede in der Aktivität. So wurden für die Präkatalysatoren  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  in der Reihe  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}] > \text{BCF} > [\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  steigende Ausbeuten erhalten. Hingegen für  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  stellte die Aktivierung mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  die effizienteste Katalysatorkombination dar:  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}] > [\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}] \sim \text{BCF}$ . Dass die erzielten Polymerisationsaktivitäten in der MMA-Polymerisation entscheidend vom Cokatalysator abhängen ist literaturbekannt. Es zeigt sich der allgegenwärtige Trend, dass je weniger nukleophil das Gegenion, desto höher ist die Polymerisationsaktivität.<sup>[117]</sup> Für gängige Cokatalysatoren kann folgende Reihenfolge in Richtung zunehmender Nukleophilie formuliert werden:  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^- < [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^- < [\text{Cl-MAO}]^- \ll [\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ .<sup>[72,118]</sup> Für die in diesem Versuch eingesetzten Cokatalysatoren sollte sich demnach die folgende Reihenfolge in Richtung abnehmender Aktivität ergeben:  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}] \sim [\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}] > \text{BCF}$ . Dabei werden allerdings keine Selektivitätsprobleme berücksichtigt, die bei der Darstellung der kationischen Spezies, wie sie etwa für das System  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  beobachtet wurden, auftreten können. Der unselektive Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  (siehe CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Experimenteller Teil) spiegelt sich auch in der äußerst geringen Ausbeute dieser Katalysatorkombination in der MMA-Polymerisation wieder.

Sowohl hinsichtlich der Tendenzen, die sich aus Tabelle 1 ergeben, als auch durch die Beobachtung, dass alle bisher mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^F]$  umgesetzten Präkatalysatoren selektiv zur Bildung kationischer Spezies führten, wobei i. d. R. keine konkurrierende Koordination des tertiären Amins beobachtet wurde, machen  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^F]$  zum präferierten Cokatalysator für CpPN-Komplexe in der MMA-Polymerisation. Aus diesem Grund wurden unter den ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die Präkatalysatoren  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ,  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  durch Aktivierung mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^F]$  in der MMA-Polymerisation getestet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt.  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  zeigt eine vergleichbare Aktivität wie  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , während  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  deutlich weniger aktiv ist (vergleichbar mit  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ). Interessanterweise zeigt der Komplex  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  mit Benzyl-Substituenten am Zirkoniumzentrum keine Aktivität in der MMA-Polymerisation. Aus den erzielten Ergebnissen ergibt sich somit folgende Reihenfolge der CpPN-Komplexe in Richtung steigender Aktivität:



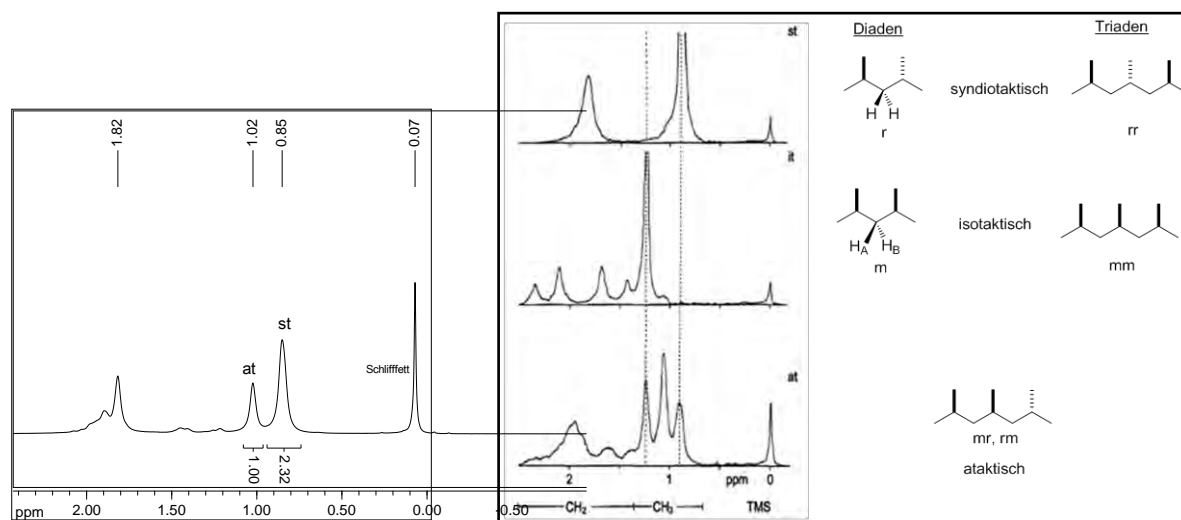
**Abbildung 4:** Für die MMA-Polymerisation eingesetzte Präkatalysatoren in Richtung steigender Aktivität.

Mit Abstand am aktivsten sind die Komplexe  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ . Danach folgen gleichauf die Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , während Komplex  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$  gänzlich inaktiv in der MMA-Polymerisation ist. Die Interpretation dieses Ergebnisses gestaltet sich sehr diffizil, da es an geeigneten literaturbekannten Vergleichsdaten und Kenntnissen zu mechanistischen Details der CpPN-katalysierten MMA-Polymerisation fehlt. Ebenso können aus Abbildung 5 keine klaren Struktur-Wirkungsbeziehungen abgeleitet werden. Für die vierte Gruppe wurden bisher weder metallgebundene  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ - oder  $\text{CH}_2\text{Ph}$ -Substituenten noch Verbindungen des Typs  $[\text{LMR}_3]$  mit drei Reaktivfunktionen für die MMA-Polymerisation verwendet. Neosilyl-Substituenten wurden bisher nur in der seltenerdmetallkatalysierten MMA-Polymerisation verwendet<sup>[119]</sup> und Verbindungen des Typs  $[\text{LMR}_3]$  sind bezüglich ihrer Anwendung in der MMA-Polymerisation beschränkt auf Tantal als Zentralmetall.<sup>[120]</sup> Da sich Alkyle der 3, 4 und 5. Gruppe hinsichtlich der Reaktivität jedoch deutlich unterscheiden und zusätzlich auch die Ligandenumgebungen voneinander divergieren, können diese Komplexe nicht zum Vergleich herangezogen werden. Wenn nur die drei Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\text{X} = 4, 5, 2$ ) (Abbildung 4, untere Reihe) verglichen werden, dann kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Reaktivität mit der sterischen Offenheit des Metallzentrums korreliert, was dafür

spricht, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Polymerisationsmechanismus die assoziative Öffnung des ringförmigen Esterenolats darstellt. Ein „THORPE-INGOLD-ähnlicher Effekt“ der  $\text{PPh}_2$ - gegenüber der  $\text{PMe}_2$ -Brücke, wie er von NING *et al.*<sup>[95]</sup> für kationische Zirconocen-Derivate angenommen wird, geht aus der Reaktivitätsreihe in Abbildung 4 nicht hervor. Die Inaktivität der Katalysatorkombination  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  in der MMA-Polymerisation könnte auf eine geringere Reaktivität der Benzylgruppen hinsichtlich der 1,4-Addition an das koordinierte MMA zurückzuführen sein. Anhaltspunkte dafür finden sich bei  $\alpha$ -Eliminierungsreaktionen von Alkylen der 5. Gruppe, wo die Reaktivität ebenfalls in der Reihe Benzyl < Neosilyl ansteigt.<sup>[121]</sup>

Die Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  wurden zusätzlich in Kombination mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  bei 50°C unter den ansonsten gleichen Bedingungen in der MMA-Polymerisation getestet. Interessanterweise war keiner der Komplexe bei erhöhten Temperaturen aktiv, was auf einen Zerfallsmechanismus in Gegenwart von MMA hinweist.

Neben der Höhe der Polymerisationsrate ist die Stereoregularität des erzielten Polymers ein wichtiges Kriterium, um die Leistungsfähigkeit des Katalysators zu beurteilen. Die Bestimmung der verschiedenen Anteile an Polymer mit definierter Taktizität lässt sich bei PMMA über die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren vornehmen (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** links:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von PMMA (verwendeter Katalysator:  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ ); rechts: Bestimmung der Taktizität von PMMA mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz).<sup>[122]</sup> Signale der  $\text{CH}_2$ - und  $\alpha$ -Me-Gruppen je eines syndiotaktischen (st), isotaktischen (it) und ataktischen (at) Poly(methylmethacrylat)s; (m = *meso*-Diade, r = racemische Diade).

Je nachdem wie die benachbarten Stereozentren einer Polymerkette konfiguriert sind, lassen sich verschiedene Diaden und Triaden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch verschiedene chemische Verschiebungen unterscheiden. Signifikante Unterschiede ergeben sich bei PMMA für die Signale der  $\alpha$ -Me-Protonen der unterschiedlichen Triaden, die im Bereich zwischen 0.9-1.4 ppm jeweils drei unterschiedliche Signale ergeben. Die jeweilige Signalintensität gibt

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

die Menge dieser Triaden im Polymer an, so dass sich aus den Integralverhältnissen Aussagen über die Taktizität des Polymers ableiten lassen.<sup>[122]</sup>

Die nach Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Der Cokatalysator hat in diesem Fall keinen signifikanten Einfluss auf den Anteil an syndiotaktischem Polymer. Die Komplexe  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  liefern syndiotaktisch angereichertes PMMA, wohingegen sich bei den Ergebnissen mit allen anderen Komplexen keine Präferenz bezüglich der Taktizität widerspiegelt. Beim Vergleich der erzielten Syndiospezifitäten mit den  $C_s$ -symmetrischen Präkatalysatoren  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\text{X} = 1, 2, 4$ ) zeigt sich der klare Trend, dass mit steigendem sterischen Anspruch des Ligandenregimes der Anteil an syndiotaktischen Polymer deutlich ansteigt. Der Komplex  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  liefert unter den angewandten Temperaturverhältnissen für eine „chain-end“-Stereokontrolle einen sehr hohen Anteil des syndiotaktischen Polymers (70-72%; vgl.:  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmH}]_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 77% Anteil des syndiotaktischen Polymers).<sup>[97]</sup>

**Tabelle 2:** Erzielter Anteil des syndiotaktischen Polymers in Abhängigkeit vom Cokatalysator.

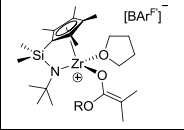
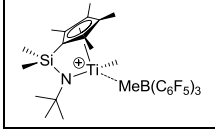
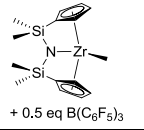
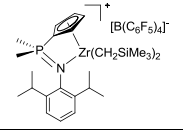
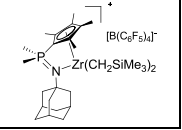
Präkatalysator	BCF	$[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	51%	47%	52%
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	70%	70%	72%
$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	59%	56%	56%
$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$		/	
$[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$		48%	
$[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$		53%	

Die Bestimmung des Anteils an syndiotaktischem Polymer erfolgte über die Auswertung der Integralverhältnisse im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

Eine mögliche Begründung für den deutlich erkennbaren Trend ist, dass durch den höheren sterischen Anspruch des Liganden **L2** das metallgebundene Enolat und das koordinierte neutrale MMA-Molekül in eine Position gedrängt werden, in der sie sich räumlich näher sind. Die Folge wäre eine größere Stereodifferenzierung der beiden diastereotopen Seiten des Enolats, was letztlich zu einem höheren Anteil des syndiotaktischen Polymers über „chain-end“-Kontrolle führen würde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des mittels  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  erzeugten PMMAs ist in Abbildung 5 (links) dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die beiden Signale für die  $\alpha$ -Me-Gruppen des syndiotaktischen (0.85 ppm) und ataktischen PMMAs (1.02 ppm). Isotaktisches Polymer wurde gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht gebildet. Für die  $C_I$ -symmetrischen Komplexe  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (mit  $\text{X} = 5, 6$ ) wäre in der MMA-Polymerisation ein dominierender Anteil des isotaktischen Polymers über „enantiomorphic-side“-Kontrolle zu vermuten gewesen. Dass es nicht zur Anreicherung des isotaktischen Polymers gekommen ist, verwundert allerdings nicht, da chirale CGCs aufgrund ihrer offenen Koordinationssphäre in der Regel keine ausreichende Stereoinduktion für stereoselektive Reaktionen bewirken.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der beiden CpPN-Katalysatoren mit der höchsten Aktivität bzw. höchsten Syndiospezifität den in der MMA-Polymerisation bisher eingesetzten literaturbekannten CGCs gegenübergestellt.

**Tabelle 3:** Vergleich von CpPN-Komplexen mit literaturbekannten CGCs in der MMA-Polymerisation.

					
	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>11</b>	<b>[L4ZrR<sub>2</sub>][BARF]<sup>*</sup></b>	<b>[L2ZrR<sub>2</sub>][BARF]<sup>*</sup></b>
T / °C	-40	23	23	25	25
TOF / h <sup>-1</sup>	9.4	22.0	6.7	1.3	0.4
rr (mm) / %	95.5	81.8	73	56	70

rr (mm) = Anteil des syndiotaktischen Polymers; <sup>\*</sup>R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>.

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die CpPN-Katalysatoren deutlich niedrigere Aktivitäten besitzen als die literaturbekannten in der MMA-Polymerisation eingesetzten CGCs. Hingegen ist die Syndiospezifität, die mit dem Präkatalysator [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] erreicht wurde (Eintrag ganz rechts), in der gleichen Größenordnung wie die, die mit dem Komplex **11** erhalten wurde. Wird berücksichtigt, dass 1) Titan für die Verbindungsklasse der CGCs offenbar in der MMA-Polymerisation das aktivere Metall darstellt, 2) dass Komplex **7** über ein synthetisch vorgebildetes Enolat verfügt und dass 3) Komplex **11** über einen alternativen, bimetalischen Mechanismus die MMA-Polymerisation katalysiert, dann relativiert sich der Vergleich mit den in Tabelle 3 aufgeführten CGCs auf Basis des CpSiN-Ligandensystems. Der einzige angemessene Vergleich lässt sich zu der Verbindung **9** [C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>tBu)ZrMe(μ-MeBCF)] ziehen, die ohne vorgebildetes Esterenolat überhaupt nicht in der Lage ist MMA katalytisch zu polymerisieren. Der direkte Vergleich der beiden Verbindungsklassen in der MMA-Polymerisation wird somit auf dieser Basis zu Gunsten von CpPN-Zirkonium-Komplexen entschieden.

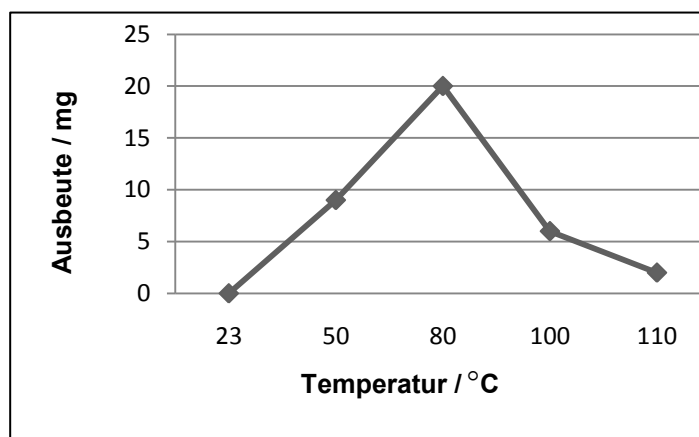
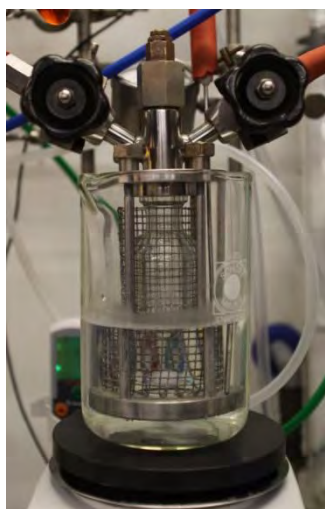
Folgende Arbeiten sollten Polymerisationsversuche bei niedrigen Temperaturen einschließen, um gegebenenfalls Zerfallsprozesse zu inhibieren und die Syndiospezifität über „chain-end“-Kontrolle zu erhöhen. Des Weiteren wäre der Einsatz von vorgebildeten CpPN-Ester-Enolat-Komplexen zu empfehlen, um die Barriere für den Aktivierungsschritt zu vermeiden.

### 3 Ergebnisse der Olefinpolymerisation

#### 3.1 Olefin-Polymerisation mit CpPN-CGCs der 4. Gruppe

##### 3.1.1 Reaktionsbedingungen und Temperaturabhängigkeit

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten CpPN-Komplexe wurden bis auf wenige Ausnahmen alle als Präkatalysatoren in der Ethen-Polymerisation eingesetzt.<sup>[123]</sup> Die Polymerisationsreaktionen wurden in einem 50 mL Glasautoklaven (Abbildung 6, links) bei 2 bar ohne Temperatenausgleich durchgeführt.<sup>[124]</sup> Für die Polymerisationsreaktionen wurde ein Lösungsmittelvolumen von 22-24 mL und eine Katalysatorkonzentration von 0.17-0.18  $\mu\text{mol/mL}$  gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 60 min, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Katalysatoren zu gewährleisten (übliche Vergleichsangabe  $\text{g}/(\text{mmol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ ). Da Polymerisationsaktivitäten im Allgemeinen von vielen verschiedenen Faktoren abhängen (z. B. Rührgeschwindigkeit, Polymerisationszeit, Lösungsmittelmenge, Art der Zugabe der Komponenten etc.), wurden zur Einordnung der Polymerisationsergebnisse, Polymerisationsreaktionen mit dem kommerziell erhältlichen Komplex  $[\eta^5\text{-(BuC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$  (Eurecen<sup>®</sup> 5031) durchgeführt (Tabelle 4). Die Polymerisationsaktivität wurde in diesem speziellen Fall bereits nach 3 min bestimmt, um die Bildung einer geschlossenen Polymerdecke und damit eine Einschränkung der Ethenzufuhr zu unterbinden. Für die Katalysatorkombination Eurecen<sup>®</sup>/MAO wurde bei 80°C eine Aktivität von 193  $\text{g}/(\text{mmol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$  erhalten. Damit liegt sie in der gleichen Größenordnung wie sie von NEUWALD mit dem gleichen Versuchsaufbau gefunden wurde (201  $\text{g}/(\text{mmol}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ ).<sup>[124]</sup>



**Abbildung 6:** links: Photographische Aufnahme des Versuchsaufbaus; rechts: Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems  $[\text{L2ZrCl}_3]/1000 \text{ eq MAO}$ ; Reaktionszeit = 60 min; Druck = 2 bar.

Um die für die Polymerisationskatalyse optimale Reaktionstemperatur herauszufinden, wurde repräsentativ mit dem Katalysatorsystem  $[\text{L2ZrCl}_3]/\text{MAO}$  (1000 eq) ein Temperatur-experiment durchgeführt. Dazu wurde der Komplex  $[\text{L2ZrCl}_3]$  mittels MAO-Aktivierung bei insgesamt fünf verschiedenen Temperaturen hinsichtlich seiner Polymerisationsaktivität



untersucht (Tabelle 4). Die Ergebnisse des Temperaturexperiments sind in Abbildung 6 (rechts) graphisch durch eine Auftragung der ermittelten Ausbeuten an Polymer gegen die Reaktionstemperatur dargestellt. Bei RT ist die Kombination  $[\text{L2ZrCl}_3]/\text{MAO}$  demnach nicht aktiv in der Ethenpolymerisation. Die Aktivität steigt mit zunehmender Temperatur an, erreicht bei 80°C ihr Maximum und fällt danach wieder deutlich ab.

**Tabelle 4:** Temperaturexperiment mit  $[\text{L2ZrCl}_3]/\text{MAO}$ .

CGC	Cokat.	Temperatur / °C	Ausbeute / mg	Aktivität / g/mmol·h·bar
$[\text{L2ZrCl}_3]$	MAO	23	/	/
		50	6	0.7
		80	13	1.6
		100	4	0.5
		110	2	0.2
Eurecen <sup>®</sup>	MAO	80	77 <sup>1</sup>	193

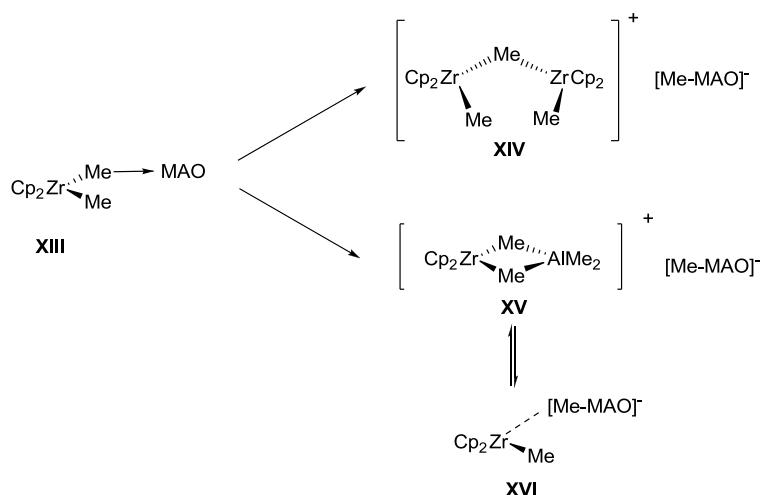
**L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ; Polymerisationsbedingungen: *Scavenger*/Cokatalysator: 1000 eq MAO, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18  $\mu\text{mol/mL}$ , Lösungsmittel: 20 mL Toluol; <sup>1</sup> = Reaktionsdauer = 3 min.

Die zunehmende Aktivität mit steigender Temperatur deutet auf eine nicht unerhebliche Aktivierungsbarriere für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Polymerisationsmechanismus hin. Hingegen könnte die abnehmende Aktivität, die bei Temperaturen über 100°C beobachtet wird, auf eine thermische Zersetzung der katalytisch aktiven Spezies hinweisen. Ein Anstieg der Polymerisationsaktivität mit der Temperatur wurde bereits für einige andere CGCs gefunden.<sup>[125]</sup> Aufgrund der Ergebnisse dieses Temperaturexperimentes wurden alle weiteren Polymerisationsversuche bei 80°C durchgeführt.

### 3.1.2 Eingesetzte Co- und Präkatalysatoren

Wie bereits in den Ausführungen zum Polymerisationsmechanismus angedeutet wurde, ist der Einfluss des Cokatalysators auf das Polymerisationsexperiment enorm. Der Cokatalysator trägt nicht nur zur Aktivierung des Präkatalysators und damit zur Bildung der aktiven Spezies bei, sondern spielt als interaktiver Bestandteil desselben auch eine elementare Rolle bezüglich der Aktivität, Stabilität und Löslichkeit des Katalysators und beeinflusst somit direkt die Eigenschaften des gebildeten Polymers. Die Art des Gegenions wird mittlerweile als einer der Hauptfaktoren für die LEWIS-Acidität des Metallzentrums und dessen Olefin-Bindungsfähigkeit angesehen.<sup>[73]</sup> Theoretische Studien haben als generellen Trend ermittelt, dass die Polymerisationsaktivität in der Olefinpolymerisation mit kleiner werdendem Koordinationsvermögen des Gegenions ansteigt.<sup>[117]</sup> Diese Tendenz wurde in zahlreichen experimentellen Studien belegt.<sup>[72]</sup> Die strukturelle Beschaffenheit des Cokatalysators sollte demnach so konzipiert sein, dass nach vollzogenem Aktivierungsschritt der kationischen Katalysatorspezies ein „*weakly coordinating anion*“ zur Seite gestellt wird, welches sich durch ausgedehnte Ladungsdelokalisation, ein ausgeprägtes VAN-DER-WAALS-Volumen<sup>[126]</sup> sowie das Fehlen von reaktiven, basischen Zentren auszeichnet. Für gängige Cokatalysatoren kann folgende Reihenfolge in Richtung zunehmender Nukleophilie formuliert werden:  $[\text{BAr}^{\text{F}}]^- < [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^- < [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^- < [\text{Cl-MAO}]^- \ll [\text{BF}_4]^- , [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ .<sup>[127]</sup>

MAO, dessen Molekülstruktur nicht im Detail bekannt ist,<sup>[128]</sup> stellt nach wie vor das am weitesten verbreitete Aktivierungsreagenz dar. In Lösung stehen mehrere oligomere Käfigstrukturen miteinander im dynamischen Gleichgewicht.<sup>[129]</sup> Das Vorliegen von linearen Polymerketten  $[-AlOMe-]_n$  war ursprünglich für die Struktur von MAO angenommen wurden,<sup>[130]</sup> ist zwischenzeitlich aber weitgehend *ad acta* gelegt worden<sup>[129]</sup> und erlebt mittlerweile zum Teil wieder eine Renaissance.<sup>[131]</sup> Über  $^{27}Al$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden sowohl drei- und vierfach als auch fünfach koordinierte Aluminiumatome identifiziert.<sup>[132]</sup> Für die Zusammensetzung von kommerziell erhältlichem MAO wurde experimentell die Summenformel  $[Al(CH_3)_{\sim 1.5}O_{\sim 0.75}]_n$  (mit  $n = 8-18$ ) gefunden.<sup>[132]</sup> Allgemein gilt, dass die exakte Zusammensetzung entscheidend von der Art der Synthese des MAOs abhängt.<sup>[133]</sup> Kommerzielles MAO enthält meist etwa 30-35% Molprozent  $AlMe_3$ . Durch Erhitzen im Vakuum kann freies  $AlMe_3$  entfernt werden, welches in den meisten Fällen auf unnötige Weise das Al/Zr-Verhältnis erhöht (siehe auch Schema 7 und Erläuterungen dazu; assoziiertes  $AlMe_3$  lässt sich im Vakuum nicht entfernen).<sup>[134]</sup> MAO hat den entscheidenden Vorteil, dass damit viele verschiedene Präkatalysatoren (z. B.  $L_xMR_2$  mit  $R = Me, CH_2SiMe_3, CH_2Ph, NMe_2, Cl$ ) für die Polymerisationskatalyse aktiviert werden können. Die Effektivität von MAO als Aktivierungsreagenz für Amido-Spezies ist dabei in hohem Maße davon abhängig, mit welcher Selektivität der Austausch der Amido- durch die Methyl-Gruppen stattfindet. Die Literaturangaben sind hier zweideutig. Es existieren sowohl Beispiele für Amidospezies von CGCs, die als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation weniger aktiv waren als die entsprechenden Chlorido-Spezies,<sup>[135]</sup> als auch Beispiele für den umgekehrten Fall.<sup>[136]</sup> SHIOMURA *et al.* fanden bei fluorenylbasierten CGCs schließlich, dass die katalytische Aktivität unabhängig davon war, ob als Präkatalysator ein Amido- oder Chlorido-Derivat verwendet wurde.<sup>[137]</sup> Bezüglich der Aktivierung von Chlorido-Derivaten fanden PÉDEUTOUR *et al.*, dass ausgetauschte Chloridionen bei der Aktivierung von Metallocen-Derivaten mit MAO, durch die Bildung eines Kontaktionenpaars einen negativen Einfluss auf den Polymerisationsverlauf haben können.<sup>[138]</sup> Alkyl-Präkursoren,<sup>[139]</sup> und hier allem voran Methylspezies, können somit hinsichtlich der Anwendung in der Polymerisationskatalyse bei Aktivierung mit MAO von Vorteil sein. Ein großer Nachteil bei der Verwendung von MAO ist, dass es im großen Überschuss verwendet werden muss (200-1000 eq), wobei die Aktivität üblicherweise mit wachsender MAO-Konzentration ansteigt.<sup>[17a]</sup> Es wird postuliert, dass der große Überschuss an MAO, der bei Polymerisationsreaktionen benötigt wird, notwendig ist, um das Gleichgewicht ausreichend auf die Seite der aktiven Spezies zu verschieben.<sup>[72]</sup> Bei der Aktivierung von Metallocen-Derivaten des Typs  $[(C_5H_5)_2ZrCl_2]$  mit  $^{13}C$ -angereichertem MAO wurden vier verschiedene Spezies identifiziert (Schema 7), deren Zusammensetzung stark vom Al/Zr-Verhältnis abhängt (Schema 7): das Assoziat **XIII**, die binuklearen,  $\mu$ -verbrückten Komplexe **XIV** und **XV**, sowie das Kontaktionenpaar **XVI**. Die Verbindungen **XV** und **XVI**, die im direkten dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen, dominieren bei höheren Al/Zr-Verhältnissen wie sie im Normalfall in der Katalyse eingesetzt werden.<sup>[140]</sup>



**Schema 7:** Auftretende Spezies bei der Aktivierung von Metallocendichloriden mit MAO.

Verbindung **XVI** wird üblicherweise als die polymerisationsaktive Spezies beschrieben. Von KAMINSKY und Mitarbeitern wurde zusätzlich für Metallocen-Derivate auf Basis von EXAFS-Messungen ein dinuklearer sauerstoffverbrückter Zr-( $\mu$ -O)-Al-Komplex als Präkursor der aktiven Spezies postuliert.<sup>[28]</sup> Als deaktivierende Nebenreaktionen finden bei der Aktivierung mit MAO zudem  $\alpha$ -Eliminierungen statt, die unter Freisetzung von Methan zu inaktiven verbrückten Zr-CH<sub>2</sub>-Zr und Zr-CH<sub>2</sub>-Al-Komplexen führen.<sup>[141]</sup>

Gegenüber der Aktivierung mit MAO sind Aktivierungsreaktionen von Metallocenderivaten und CGCs mit Perfluorarylboranen deutlich exothermer, führen zur Bildung einer definierten aktiven Spezies und die Cokatalysatoren müssen nur stöchiometrisch eingesetzt werden.<sup>[72]</sup> Perfluorarylborane und -borate sind jedoch hinsichtlich des Präkatalysators für frühe Übergangsmetalle auf Alkylspezies beschränkt (R = Me, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ph). Die Aktivierung mit BCF führt in der Regel zu Kontaktionenpaaren (*via*  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung),<sup>[66]</sup> die aufgrund ihrer thermischen Stabilität gut geeignet sind, um kationische Spezies zu charakterisieren. Allerdings werden durch den starken Kontakt zum Gegenion oft deutlich reduzierte Polymerisationsaktivitäten beobachtet.<sup>[66]</sup> Da die Aktivierung von Benzyl- und insbesondere *Neosilyl*-Derivaten für die 4. Gruppe weniger populär ist als etwa die Generierung kationischer Spezies aus Methyl- oder Chlorido-Spezies, sollen an dieser Stelle kurz einige Fakten hierzu zusammengefasst werden. Sowohl Benzyl- als auch *Neosilyl*-Spezies der 4. Gruppe können sehr effektiv mit MAO<sup>[139,142]</sup> oder Perfluorarylverbindungen<sup>[124,139,143]</sup> für die Olefinpolymerisation aktiviert werden.<sup>[144]</sup> Dabei ist die Aktivierung mit Perfluorarylverbindungen deutlich prominenter, da sich die aktiven Spezies hiermit besser charakterisieren lassen. Die Aktivierung mit MAO führt hingegen zu komplizierten Gleichgewichtsreaktionen, die bisher nicht im Detail untersucht worden sind. Literaturbekannt ist, dass es bei der Reaktion von Alkylen der 4. Gruppe mit AlMe<sub>3</sub> zu Alky austauschreaktionen kommt, die zu einer teilweisen Methylierung des 4. Gruppe-Präkatalysators führen, womit dieser für eine Methylabstraktion mittels MAO zur Verfügung steht.<sup>[145]</sup> Bei der Umsetzung von Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub><sup>[146]</sup> und Hf(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[147]</sup> mit AlMe<sub>3</sub> wurden als Zwischenstufen verbrückte heteronukleare Komplexe des Typs R<sub>3</sub>M(IV)- $\mu$ -(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)-AlMe<sub>3</sub> gefunden. Die potentiell auftretenden Spezies bei der Aktivierung von Benzylverbindungen mit Perfluorarylboranen bzw. -boraten werden sehr gut bei Betrachtung

der Reaktionsprodukte der Umsetzung von CGCs des Typs  $[\eta^5:\eta^1-\{C_5H_4(CH_2)_nNR\}Zr(CH_2Ph)_2]$  mit BCF veranschaulicht: Ein Kontaktionenpaar mit  $\eta^6$ -Koordination der abstrahierten Benzylgruppe  $[\eta^5:\eta^1-\{C_5H_4(CH_2)_nNR\}Zr(CH_2Ph)-\{\mu-\eta^6-PhCH_2B(C_6F_5)_3\}]$  steht in Abhängigkeit von der Brückenlänge  $n$  und des Substituenten  $R$  im Gleichgewicht mit einem solvensgetrennten Ionenpaar, indem das kationische Zentrum durch  $\eta^2$ -Koordination der verbleibenden benzyllischen Gruppierung stabilisiert wird  $[\eta^5:\eta^1-\{C_5H_4(CH_2)_nNR\}Zr-\eta^2-(CH_2Ph)][PhCH_2B(C_6F_5)_3]$ .<sup>[148]</sup> Im Gegensatz zu Metallocen-Derivaten mit *Neopentyl*-Substituenten, die nach Aktivierung mit Perfluorarylverbindungen zu  $\beta$ -Methyleliminierungen neigen und somit höchst instabil sind,<sup>[149]</sup> zeigen entsprechende *Neosilyl*verbindungen eine sehr hohe thermische Stabilität. Während die Reaktionsprodukte der Umsetzung mit BCF sehr vielseitig sein können ((a) Assoziatbildung über eine siliciumgebundene Methylgruppe,<sup>[139]</sup> (b)  $\mu$ -( $CH_2SiMe_3$ )-Ionenpaarbildung,<sup>[143c]</sup> (c) Methylabstraktion, gefolgt von einem Umlagerungsmechanismus),<sup>[150]</sup> wird bei der Aktivierung mit Perfluorarylboraten in der Regel ein solvensgetrenntes Ionenpaar erhalten, wobei die kationische Spezies über  $\beta$ -Me- oder  $\gamma$ -H-agostische Wechselwirkungen stabilisiert wird.<sup>[151]</sup> Gemischtsubstituierte Spezies des Typs  $[(C_5H_5)_2ZrMe(CH_2SiMe_3)]$  reagieren mit Perfluorarylverbindungen<sup>[152]</sup> oder MAO<sup>153</sup> selektiv unter Methylabstraktion und stellen annähernd ideale Kandidaten dar, um in mechanistischen Studien als Modell für die wachsende Polymerkette zu fungieren.<sup>[154]</sup>

### 3.1.3 Einfluss des Cokatalysators auf die Ethen-Polymerisation

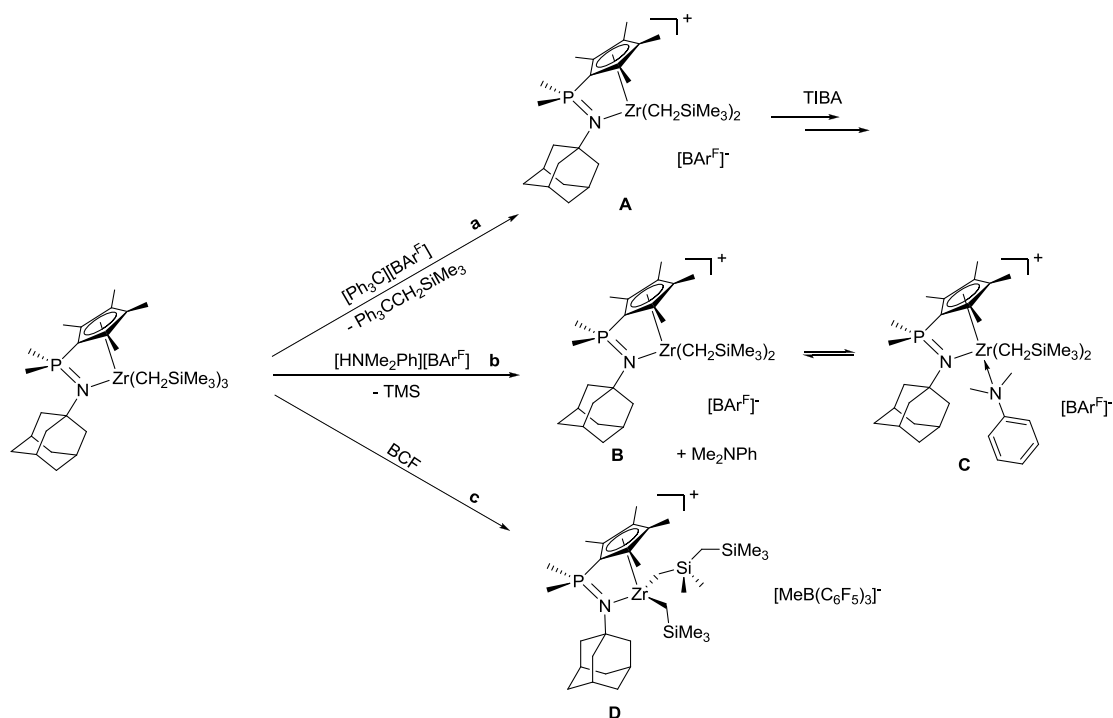
Um herauszufinden, welche Präkatalysator/Cokatalysator-Kombination für CpPN-Komplexe am aussichtsreichsten für die Polymerisationskatalyse ist, wurde als repräsentativer Vertreter zunächst der Komplex  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  ( $L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ ) mit verschiedenen Cokatalysatoren aktiviert und in der Ethen-Polymerisation unter vergleichbaren Bedingungen getestet. Als Cokatalysatoren wurden neben MAO die drei üblicherweise eingesetzten Perfluoraryl-Verbindungen  $[Ph_3C][BAR^F]$ ,  $[HNMe_2Ph][BAR^F]$  und BCF verwendet. Bei den Perfluorarylen wurden zusätzlich zum Reaktionsansatz 500 eq TIBA zugegeben, um die Funktion des „Scavengers“ zu übernehmen. Das für die Reaktionen eingesetzte MAO stammte ursprünglich aus einer 30%igen Lösung der Firma CROMPTON, die von SOROKIN im Feinvakuum bis zur Trockene eingeengt und danach in der *Glovebox* gelagert wurde.<sup>[155]</sup> Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5:** Vergleich der Cokatalysatoren mit  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  als Präkatalysator.

CGC	Cokat.	Ausbeute / mg	Aktivität / g/mmol·h·bar
$[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$	MAO	17	2.1
	BCF	0	0
	$[HNMe_2Ph][BAR^F]$	2	0.2
	$[Ph_3C][BAR^F]$	12	1.5

$L2 = C_5Me_4PMe_2NAd$ . Bedingungen: 1000 eq MAO, Polymerisationsbedingungen: *Scavenger*/Cokatalysator: 1000 eq MAO oder 500 eq TIBA/1 eq Perfluorarylboran bzw. -borat, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18  $\mu$ mol/mL, Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

Wie der Tabelle 5 zu entnehmen ist, werden bei Aktivierung mit MAO und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  jeweils etwa gleich hohe Aktivitäten erhalten, wobei die Kombination mit MAO etwas effizienter ist.  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  und BCF erzielen in Kombination mit  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  nur eine sehr geringe bzw. gar keine Aktivität und scheinen somit als Cokatalysatoren für CpPN-Systeme nur wenig geeignet zu sein. Die Abnahme der katalytischen Aktivität in der Reihe  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}] \gg [\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}] > \text{BCF}$  lässt sich gemäß Schema 8 interpretieren. Bei der Alkylabstraktion mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  (Schema 8, **a**) wird neben der kationischen Spezies **A** mit der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$  kein Nebenprodukt gebildet, welches nukleophile Eigenschaften besitzt, womit gute Voraussetzungen für einen hohen Anteil der kationischen Spezies mit freier Koordinationsstelle vorliegen.



**Schema 8:** Postulierte Aktivierungsreaktionen unter den angewandten Polymerisationsbedingungen von  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit a)  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ , b)  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  und c) BCF.

Dennoch müssen komplizierte Gleichgewichte in Betracht gezogen werden, die unter den Bedingungen der Polymerisationskatalyse eintreten können. Dazu gehören neben partieller Kontaktenpaarbildung über zwei benachbarten Fluoratome des Gegenions,<sup>[88]</sup> auch Solvensaddukte sowie binukleare  $\text{Zr}-(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-Zr}$ -verbrückte Komplexe.<sup>[156]</sup> Ebenso ist eine Reaktion mit dem als „Scavenger“ verwendeten TIBA möglich. Dabei können binukleare Komplexe,<sup>[157]</sup> *iso*-Butyl-Spezies und letztlich Hydrido-Spezies gebildet werden.<sup>[158]</sup> Bei der Protonierungsreaktion mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  (Schema 8, **b**) wird hingegen mit  $\text{NMe}_2\text{Ph}$  ein tertiäres Amin freigesetzt, welches möglicherweise unter den Bedingungen der Polymerisationskatalyse, in Konkurrenz zur Ethenkoordination, an das kationische Zentrum in **B** koordiniert, somit die freie Koordinationsstelle belegt (Bildung von **C**) und damit die Polymerisationsaktivität beeinträchtigt.<sup>[159]</sup> Während bei der Darstellung und Charakterisierung kationischer CpPN-Spezies (siehe Abschnitt CpPN-Komplexe des Zirkoniums, Kapitel 5.2) i. d. R. weder eine Aminkoordination noch die Bildung von

Kontaktionenpaaren mit  $[\text{BAr}^{\text{F}}]$  als Gegenion beobachtet wurde, zeigte sich bei der Umsetzung von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit BCF (**c**) bereits im NMR-Versuch, dass nach Methylabstraktion, gefolgt von einem Umlagerungsmechanismus (siehe CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 5.1) eine Spezies **D** entsteht, die am Zirkoniumzentrum neben einer  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe eine noch sterisch anspruchsvollere  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe gebunden hat. Da in dieser Molekülstruktur das Zirkoniumzentrum durch die Substituenten sehr stark abgeschirmt ist, war in der Ethenpolymerisation keine hohe Aktivität zu erwarten, was sich im Experiment bestätigt hat. Die relative hohe Aktivität des mit MAO aktivierten Präkatalysators überrascht, da für die Aktivierung von Neosilyl-Derivaten i. d. R. Perfluorarylborate die besseren Polymerisationsergebnisse liefern.<sup>[124]</sup> Eine einfache und naheliegende Erklärung für die insgesamt höhere Aktivität der mit MAO aktivierten Komplexe könnte auf die höhere thermische Stabilität der so gebildeten Ionenpaare zurückzuführen sein.<sup>[160]</sup> Möglicherweise werden die höheren Aktivitäten bei der MAO-Aktivierung aber auch durch dinukleare Spezies verursacht.<sup>[161]</sup> Um den beobachteten Trend der Aktivitätssteigerung in der Reihe  $\text{MAO} > [\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  zu untermauern, wurden die beiden Cokatalysatoren in zwei weiteren Experimenten in der Polymerisationskatalyse verglichen. Als Präkatalysatoren wurden die CpPN-Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

**Tabelle 6:** Vergleich der Cokatalysatoren MAO und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  am Beispiel der Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .

CGC	Cokat.	Ausbeute / mg	Aktivität / g/mmol·h·bar
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	MAO	39	4.9
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$	23	2.9
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	MAO	30	3.7
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$	6	0.8

**L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ; Polymerisationsbedingungen: Scavenger/Cokatalysator: 1000 eq MAO oder 500 eq TIBA/1 eq Perfluorarylboran bzw. -borat, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18  $\mu\text{mol/mL}$ , Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

Die Ergebnisse des Ausgangsversuches wurden bei beiden Polymerisationsansätzen bestätigt, was sich in der höheren Polymerisationsaktivität nach MAO-Aktivierung widerspiegelt.

Als zusätzliches Experiment wurde die Katalysatorkombination  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]/2 \text{ eq } [\text{H}(\text{OEt})_2][\text{BAr}^{\text{F}}]$  verwendet, um gegebenenfalls die vorteilhaften Eigenschaften einer partiell gebildeten dikationischen Spezies zu nutzen. Als Ergebnis dieses Polymerisationsversuches wurde allerdings mit einer Aktivität von 0.5 g/mmol·h·bar (Ausbeute: 6 mg) nur eine sehr niedrige Polymerisationsrate gefunden, was möglicherweise auf die begrenzte thermische Stabilität der so gebildeten Spezies zurückzuführen ist.

Auf der Grundlage der durchgeführten Polymerisationsexperimente in Abhängigkeit von verschiedenen Cokatalysatoren wurde im Sinne einer Aktivitätsmaximierung für alle weiteren Polymerisationsversuche 1000 eq MAO als Cokatalysator verwendet.

### 3.1.4 Einfluss des Zentralmetalls

Um den Einfluss des Zentralmetalls auf die Polymerisationsaktivität zu untersuchen, wurden die dargestellten Amido- und Chlorido-Spezies mit jeweils verschiedenen Metallzentren in Kombination mit MAO unter gleichen Bedingungen in der Ethen-Polymerisation getestet. In Tabelle 7 sind zunächst die Ergebnisse zusammengefasst, die mit den Amido-Spezies erhalten wurden.

**Tabelle 7:** Vergleich der Amido-Komplexe mit unterschiedlichen Metallzentren.

<i>CGC</i>	<i>Cokat.</i>	<i>Ausbeute / mg</i>	<i>Aktivität / g/mmol·h·bar</i>
[L1Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	14	1.8
[L1Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	22	2.7
[L4Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	8	1.0
[L4Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	49	6.1
[L2Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	43	5.4
[L2Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	/	/

**L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip; **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd; **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NDip; Polymerisationsbedingungen: *Scavenger*/Cokatalysator: 1000 eq MAO, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18 μmol/mL, Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

Während die Kombination [L2Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]/MAO in der Ethenpolymerisation nicht aktiv ist, werden für die Titan- bzw. Zirkoniumkomplexe mit den Liganden **L1** und **L4** vergleichbare Aktivitäten erhalten, wobei insbesondere der Zirkoniumkomplex mit dem Liganden **L4** nach Aktivierung durch MAO eine höhere Aktivität aufweist. Ein ähnlicher Trend bezüglich der Aktivität der CpPN-Titan- und Zirkonium-Komplexe zeigt sich auch beim Vergleich der Chlorido-Spezies (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Vergleich der Chlorido-Komplexe mit unterschiedlichen Metallzentren.

<i>CGC</i>	<i>Cokat.</i>	<i>Ausbeute / mg</i>	<i>Aktivität / g/mmol·h·bar</i>
[L1TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	50	6.3
[L1ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	52	6.5
[L2TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	20	2.5
[L2ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	13	1.6
[L2HfCl <sub>3</sub> ]	MAO	398	49.8
[L4TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	125	15.6
[L4ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	46	5.8

**L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip; **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd; **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NDip; Polymerisationsbedingungen: *Scavenger*/Cokatalysator: 1000 eq MAO, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18 μmol/mL, Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

Die Aktivitäten, die mit den entsprechenden Komplexen [L1TiCl<sub>3</sub>] und [L1ZrCl<sub>3</sub>] in Kombination mit MAO erreicht wurden, liegen fast gleichauf. Mit dem Liganden **L4** zeigt sich hingegen, dass in diesem Fall der Titan-Präkatalysator [L4TiCl<sub>3</sub>] in Kombination mit MAO deutlich aktiver ist als die Kombination [L4ZrCl<sub>3</sub>]/MAO. Besonders interessant ist der Befund, dass die Chlorido-Spezies des Hafniums [L2HfCl<sub>3</sub>] (+MAO) mit einer Aktivität von etwa 50 g/mmol·h·bar den entsprechenden Komplexen mit Titan und Zirkonium (+MAO) in der Ethen-Polymerisation um ein Vielfaches überlegen sind. Auf Basis der durchgeführten Vergleichsexperimente steigt die Aktivität in Abhängigkeit vom Metallzentrum in der Reihe

$\text{Zr} \sim \text{Ti} \ll \text{Hf}$  an. In der Literatur ist im Gegensatz dazu für CGCs mit dem CpSiN-Ligandensystem eine zunehmende Aktivität in Richtung  $\text{Hf} < \text{Zr} < \text{Ti}$  beschrieben.<sup>[40]</sup> Dieser literaturbeschriebene Trend lässt sich sehr gut mit der steigenden Aktivierungsbarriere für den Insertionsprozess des Olefins in die Metall-Kohlenstoffbindung begründen, die in der Reihe  $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf}$  ansteigt.<sup>[59c]</sup> Wie in der Einleitung bereits im Kontext der Erläuterungen zum Polymerisationsmechanismus von Ethen erwähnt wurde, zeigen neuere theoretische Studien, dass unter stärkerer Einbeziehung von Solvens und Gegenionen in die Berechnungsgrundlage, die Olefin-Aufnahme zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Polymerisationskatalyse werden kann.<sup>[84,87]</sup> Die hier beobachtete Tendenz der Aktivitätssteigerung in der Reihe  $\text{Zr} \leq \text{Ti} \ll \text{Hf}$  ist ein Indiz dafür, dass der Reaktionsschritt, der zur Ethen-Aufnahme führt, mit der höchsten Aktivierungsbarriere verbunden ist. Dies wird durch theoretische Studien gestützt, die gezeigt haben, dass die Wärmetönung der Ethenaufnahme tendenziell für CGCs in der Reihe  $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf}$  ansteigt.<sup>[59c,162]</sup> Dass der Titan-Komplex  $[\text{L4TiCl}_3]$  dennoch eine höhere Aktivität als das entsprechende Zirkonium-Homologe  $[\text{L4ZrCl}_3]$  aufweist, könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit diesem sterisch wenig anspruchsvollen Liganden die kationische Zirkonium-Spezies eine größere thermische Instabilität aufweist oder unter den Bedingungen der Polymerisationskatalyse zur Bildung einer inaktiven dimeren Spezies neigt. Die deutlich höhere Stabilität von Methyl-Spezies des Titans zeigt sich bereits am Beispiel der Halbsandwichkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{MMe}_3]$  mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ . Während der Zirkonium-Komplex bei RT als Feststoff instabil ist,<sup>[163]</sup> kann der entsprechenden Titan-Komplex zersetzungsfrei bei 75°C geschmolzen werden.<sup>[164]</sup>

Dass der gleiche Trend der Aktivitätssteigerung in der Reihe  $\text{Zr} \leq \text{Ti} \ll \text{Hf}$  nicht für die Amido-Spezies mit dem Liganden **L2** gefunden wird, könnte hingegen auf eine unvollständige Methylierung von  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  zurückzuführen sein. Zwar sind für alle Elemente der 4. Gruppe Methylierungen von Amido-Spezies durch Umsetzung mit  $\text{AlMe}_3$  literaturbekannt,<sup>[165]</sup> allerdings zeigte sich bereits für den CpPN-Zirkonium-Komplex  $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ , dass die Umsetzung mit  $\text{AlMe}_3$  unvollständig verläuft (siehe CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 10.1). Da die Bindungsenergien der Stickstoff-Metall-Bindung in der Reihe  $\text{Ti-N} < \text{Zr-N} < \text{Hf-N}$  zunehmen,<sup>[166]</sup> sollte die Methylierung des Komplexes  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  mit noch mehr Schwierigkeiten behaftet sein. Dass der Komplex  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  in Anwesenheit eines Überschusses MAO gänzlich inaktiv ist, legt nahe, dass es unter den Bedingungen der Polymerisationskatalyse zu keinem oder nur zu einem partiellen  $\text{NMe}_2$ -Me-Austausch kommt, was dazu führt, dass keine katalytisch aktive Hafnium-Spezies generiert wird.

### 3.1.5 Einfluss des Liganden und der Substituenten am Metallzentrum

Um den Einfluss des CpPN-Ligandenregimes und der unterschiedlichen Substituenten am Metallzentrum auf die Polymerisationsaktivität zu untersuchen, wurden mit einer Vielzahl an CpPN-Zirkonium-Komplexen mit unterschiedlichen Ligandensystemen und metallgebundenen Substituenten Ethen-Polymerisationsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt.

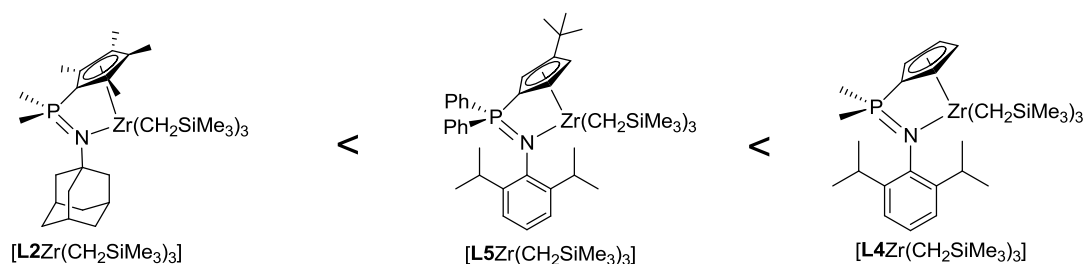


**Tabelle 9:** Einfluss des Ligandensystems und der metallgebundenen Substituenten auf die Zirkonium-Komplexe.

CGC	Cokat.	Ausbeute / mg	Aktivität / g/mmol·h·bar
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	39	4.9
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	17	2.1
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	84	10.5
[L5Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	83	6.9
[L6Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	55	5.0
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	52	6.5
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	MAO	52	6.5
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	MAO	53	6.6
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	MAO	28	3.5
[L4Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]	MAO	73	9.1
[L1Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	22	2.7
[L2Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	43	5.4
[L4Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	49	6.1
[L5Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	72	9.0
[L6Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	47	5.9
[L1ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	30	3.7
[L2ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	13	1.6
[L4ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	46	5.8
[L1ZrCl <sub>3</sub> ·MgCl <sub>2</sub> (thf)] <sub>2</sub>	MAO	3	0.4

L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>4tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>4tBu</sup>PM<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NrBu; Polymerisationsbedingungen: Scavenger/Cokatalysator: 1000 eq MAO, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18 μmol/mL, Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

Für die Neosilyl-substituierten Komplexe lässt sich die Tendenz erkennen, dass die katalytische Aktivität in Richtung kleineren sterischen Anspruchs des Ligandenregimes in der Reihe [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2.1 g/mmol·h·bar) < [L6Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (5.0 g/mmol·h·bar) < [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (10.5 g/mmol·h·bar) ansteigt:

**Abbildung 7:** Anstieg der Polymerisationsaktivität mit sinkendem sterischen Anspruch des Liganden.

Die Aktivität der Katalysatorkombination [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/MAO (6.5 g/mmol·h·bar), ist vergleichbar mit derjenigen, die für [L5Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/MAO gefunden wird und weicht damit etwas von dem in Abbildung 7 dargestellten Trend ab. Aufgrund der vergleichbaren Strukturen von [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], wäre eine ähnliche Aktivität beim Einsatz dieser beiden Präkatalysatoren zu erwarten gewesen. Allerdings wurde bei Untersuchungen zur Stabilität von CpPN-Komplexen gezeigt, dass sich der Komplex [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] anders als alle anderen dargestellten CpPN-Alkyl-Spezies, bei höheren Temperaturen (100°C) sehr schnell unter *iso*-Buteneliminierung zersetzt (siehe CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 5.2). Unter den Bedingungen der Polymerisationskatalyse

könnte diese Zersetzungsreaktion auch eine Rolle spielen, wodurch sich dieser Präkatalysator nur sehr begrenzt mit anderen CpPN-Komplexen vergleichen lässt. Für die Amido-, Chlorido- und Dialkylmonochloro-Spezies lässt sich bezüglich des Ligandenregimes kein einheitlicher Trend erkennen (Trends für die Amido-Spezies:  $L5 > L2 \sim L4 \sim L6 > L1$ ; Trends für die Chlorido-Spezies:  $L7 > L1 \sim L4 > L2$ ; Trend für die Dialkylmonochloro-Spezies:  $L2 > L1 \sim L7$ ).\*

Wenn die Ethen-Koordination den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Polymerisationsmechanismus darstellt, dann wäre eine Aktivitätszunahme mit sinkendem sterischen Anspruch des Ligandenregimes (Abbildung 7) naheliegend, da die Ethenaufnahme dadurch begünstigt werden sollte.<sup>[162]</sup> Dass nur die *Neosilyl*-Derivate diesen Trend richtig wiedergeben, könnte in der höheren Stabilität der kationischen *Neosilyl*-Derivate begründet sein, die sowohl auf den hohen sterischen Anspruch der *Neosilyl*-Gruppe als auch auf die ausgeprägte Tendenz dieses Substituenten zur Ausbildung  $\gamma$ -H-agostischer Wechselwirkungen, zurückzuführen ist.<sup>[154]</sup> Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass die Kombination  $[L4Zr(CH_2Ph)_3]/MAO$ , die ebenfalls zu einer stabilen kationischen Spezies führen sollte,<sup>[148]</sup> mit 9.1 g/mmol·h·bar eine vergleichbare Aktivität besitzt wie die Katalysatorkombination  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]/MAO$ . Wenn bedacht wird, dass bereits neutrale CpPN-Zirkonium-Methyle (siehe CpPN-Zirkonium-Komplexe, Kapitel 10.1) bei RT in Lösung instabil sind, dann wäre es naheliegend, dass die Chlorido- und Amido-Spezies, die nach der Aktivierung weitgehend als kationische Methyl-Spezies vorliegen sollten, sich unter den Polymerisationsbedingungen teilweise zersetzen, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit möglicherweise (wie oft in der Literatur gefunden)<sup>[167]</sup> mit kleinerem sterischen Anspruch des Ligandenregimes korreliert. Auf diese Weise würden sich zwei gegenläufige Tendenzen (Stabilität vs. Aktivität) gegenseitig aufheben, wodurch *summa summarum* kein Trend mehr erkennbar ist.

Bei Betrachtung der Polymerisationsaktivitäten in Abhängigkeit von den Substituenten lässt sich interessanterweise ebenso keinerlei Struktur-Wirkungsbeziehung ableiten. Für die Komplexe mit dem Liganden **L1** liegen die erzielten Aktivitäten alle recht dicht beisammen (2.7-4.9 g/mmol·h·bar), wobei die Chlorido-Spezies (+ MAO) mit 6.5 g/mmol·h·bar etwas höhere Aktivitäten als die Amido-Spezies (+ MAO) erzielt (2.7 g/mmol·h·bar). Für die Komplexe mit dem Liganden **L2** wird diese Reihenfolge genau umgedreht (5.4 g/mmol·h·bar für die Amido- und 1.6 g/mmol·h·bar für die Chlorido-Spezies (+ MAO)). Auch beim Vergleich der Aktivität der Trialkyl- mit der entsprechenden Dialkylmonochlorido-Spezies wird kein einheitlicher Trend beobachtet. Während für Ligand **L7** die Trialkyl-Spezies besser abschneidet (6.5 g/mmol·h·bar gegenüber 3.5 g/mmol·h·bar für  $[L7Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$  (+ MAO)), zeigt sich bei den Komplexen mit dem Liganden **L2** genau die inverse Tendenz (6.6 g/mmol·h·bar für  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  gegenüber 2.1 g/mmol·h·bar für  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$  (+ MAO)). Der heteronukleare *at*-Komplex  $[L1ZrCl_3 \cdot MgCl_2(thf)]_2$  zeigt in der Ethenpolymerisation mit 0.4 g/mmol·h·bar das mit Abstand schlechteste Ergebnis der getesteten CpPN-Zirkonium-Komplexe.

\* **L1** =  $C_5H_4PPh_2NDip$ , **L2** =  $C_5Me_4PMe_2NAd$ , **L4** =  $C_5H_4PMe_2NDip$ , **L5** =  $Cp^{tBu}PPh_2NDip$ , **L6** =  $Cp^{tBu}PMe_2NDip$ , **L7** =  $C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

Eine detaillierte Diskussion, die weitgehend rein spekulativ wäre, soll an dieser Stelle unterbleiben, da kein einheitlicher Trend zu erkennen ist und zu viele verschiedene Einflussmöglichkeiten die Aktivität in Abhängigkeit von den metallgebundenen Substituenten beeinflussen könnten. Zudem unterscheiden sich die Aktivitäten nicht hinreichend, um auf Basis von Einfachbestimmungen Aussagen über Struktur-Wirkungsbeziehung abzuleiten. Möglicherweise spielen auch hier wieder gegenläufige Trends eine Rolle. So könnten die Chlorido-Spezies zwar zu aktiveren Katalysatoren führen (kationische Methyle), die aber eine höhere thermische Empfindlichkeit aufweisen und eventuell unter den Bedingungen der Polymerisationskatalyse teilweise zersetzt werden. Für eine Aufklärung wären weitere Versuche notwendig, die für die Aktivierung von Chloriden veränderte Temperaturen und kürzere Polymerisationszeiten einschließen sollten. Festzuhalten bleibt allerdings, dass unabhängig von den Substituenten am Metallzentrum die Komplexe mit dem Liganden **L4** zu den aktivsten Systemen gehören (nur für die Amido-Spezies ist der Ligand **L5** besser).

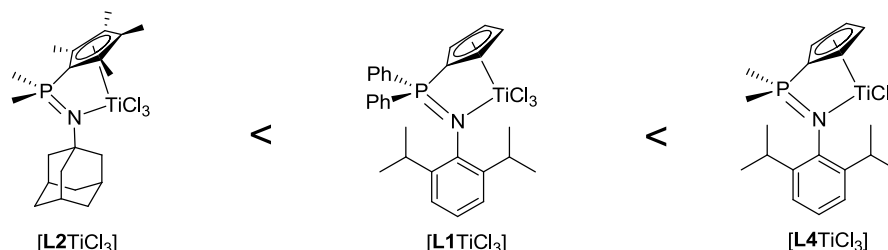
Auch die wenigen untersuchten Titan-Komplexe sollen abschließend noch hinsichtlich ihrer Aktivität in Abhängigkeit vom Liganden und den Substituenten am Metallzentrum diskutiert werden. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt.

**Tabelle 10:** Einfluss des Ligandensystems und der metallgebundenen Substituenten auf die Titan-Komplexe.

CGC	Cokat.	Ausbeute / mg	Aktivität / g/(mmol·h·bar)
[ <b>L1</b> Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	14	1.8
[ <b>L4</b> Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	8	1.0
[ <b>L1</b> TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	50	6.3
[ <b>L2</b> TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	20	2.5
[ <b>L4</b> TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	125	15.6
[ <b>L7</b> TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	82	10.2
[ <b>L2</b> TiCl(NtBu)]	MAO	112	14.0

**L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu; Polymerisationsbedingungen: Scavenger/Cokatalysator: 1000 eq MAO, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17–0.18 μmol/mL, Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

Für die Chlorido-Spezies des Titans zeigt sich die gleiche Tendenz, die auch für die Trialkyl-Zirkonium-Komplexe gefunden wurde. So steigt die Aktivität der Komplexe [**LX**TiCl<sub>3</sub>] in Kombination mit MAO in der Reihe **L2** < **L1** < **L4** mit sinkendem sterischen Anspruch deutlich an (2.5 → 10.2 → 15.6 g/mmol·h·bar).



**Abbildung 8:** Anstieg der Polymerisationsaktivität mit sinkendem sterischen Anspruch des Liganden.

Die erhaltene Aktivität der Katalysatorkombination [**L7**TiCl<sub>3</sub>]/MAO (10.2 g/mmol·h·bar) lässt sich erneut nicht in diese Reihe einordnen, was zeigt, dass auch bei den entsprechenden

Titan-Komplexen Zerfallsprozesse unter *iso*-Buteneliminierung zu diskutieren sind. Anders als bei den Zirkonium-Komplexen zeigt sich für Titan als Zentralmetall der klare Trend, dass die Chlorido-Spezies aktiver sind als die entsprechenden Amido-Spezies:  $[\text{L1TiCl}_3]$  (6.3 g/mmol·h·bar) >  $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  (1.8 g/mmol·h·bar);  $[\text{L4TiCl}_3]$  (15.6 g/mmol·h·bar) >  $[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  (1.0 g/mmol·h·bar). Dieser Trend, der für die Zirkonium-Homologa nicht gefunden wird, könnte auf „*ligand scrambling*“ zurückzuführen sein. Literaturbekannt ist, dass Amido-Titan-Komplexe bei Reaktionen mit Aluminiumalkylen stärker als die anderen Elemente der 4. Gruppe zu Transmetallierungsreaktionen neigen, wobei das Ligandenregime auf das Aluminiumzentrum übertragen wird.<sup>[168]</sup>

Der Imido-Komplex  $[\text{L2TiCl}(\text{NtBu})]$  (+ MAO) ist mit einer Aktivität von 14 g/mmol·h·bar fast um den Faktor 6 aktiver als der entsprechende Chlorido-Komplex  $[\text{L2TiCl}_3]$  (+ MAO). Da diese Verbindung nach der Aktivierung mit MAO über keine insertierbare Alkyl-Funktion verfügt, muss ein ähnlicher Mechanismus diskutiert werden, wie er von CHEN und Mitarbeitern für den Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)][\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  gefunden wurde (siehe Schema 2).<sup>[92]</sup> Die katalytisch aktive Spezies würde demnach erst durch einen nukleophilen Angriff von  $\text{AlMe}_3$  auf ein präkoordiniertes Ethen-Molekül gebildet werden und der erste Propagationsschritt wäre die Ethen-Insertion in eine  $\mu$ -verbrückende Ethylfunktion.

### 3.1.6 Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen

Als repräsentativer Vertreter von CpPN-Zirkonium-Komplexen wurde der Katalysator  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  in der industriell sehr interessanten Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen getestet. Bezüglich des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung wurde sich an den Bedingungen der Ethen-Homopolymerisation orientiert. Statt reines Toluol wurde als Lösungsmittel eine Lösung von 30 Gew.% 1-Hexen in Toluol verwendet. Als Ergebnis der Copolymerisationsreaktion wurden 22 mg an polymerem Material, entsprechend einer Aktivität von 2.8 g/mmol·h·bar, erhalten. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Copolymerisation den bei der Ethen-Polymerisation erzielten gegenübergestellt.

**Tabelle 11:** Vergleich der Aktivitäten und analytischen Daten der Ethen- und Ethen/1-Hexen-Copolymerisation bei Verwendung von MAO (1000 eq) als Cokatalysator.

CGC	Monomer(e)	Aktivität / g/mmol·h·bar	Kristallinitätsgrad / % <sup>3</sup>	Smp. / °C
$[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	Ethen/1-Hexen	2.8	2	128
$[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	Ethen	5.4	44	139

**L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ; Polymerisationsbedingungen: *Scavenger*/Cokatalysator: 1000 eq MAO, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17–0.18  $\mu\text{mol/mL}$ , Lösungsmittel: 20 mL Toluol; <sup>3</sup> = der Kristallisationsgrad der vermessenen Polyethylenproben wurde durch die Bestimmung der Schmelzenthalpie mittels DSC ermittelt. Als Referenz diente die Schmelzenthalpie von vollständig kristallinem PE (290 J/g).<sup>[169]</sup>

Die Herabsetzung des Schmelzpunktes und des Kristallinitätsgrades von 139°C auf 128°C bzw. von 44% auf 2% sind eindeutige Indizien für die partielle Insertion von 1-Hexen in die Polymerkette. In der Literatur wird für 1-Hexen/Ethen-Copolymere mit einem 1-Hexen-Gehalt von 9% ein Schmelzpunkt von 113°C gefunden.<sup>[170]</sup> In einer anderen Publikation werden 117°C und 121°C für einen 1-Hexen-Gehalt von jeweils 8% gefunden.<sup>[171]</sup> Auf Basis

des hier gefundenen Schmelzpunktes wird vermutet, dass die Comonomerinsertionsrate zwischen 1-5% lag.

### 3.1.7 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die erzielten Aktivitäten mit CpPN-Komplexen der 4. Gruppe nach Aktivierung mit MAO liegen für Titan als Metallzentrum zwischen 1.0-15.6 g/mmol·h·bar, für Zirkonium zwischen 0.4-10.5 g/mmol·h·bar und für Hafnium zwischen 0-49.8 g/mmol·h·bar. In Tabelle 12 finden sich die von GIBBSON für die Beurteilung der Effizienz eines Polymerisationskatalysators vorgeschlagen Richtwerte.<sup>[53a]</sup>

**Tabelle 12:** Einstufung der Effizienz eines Katalysators nach seiner Aktivität.<sup>[53a]</sup>

Einstufung	Aktivität / g·mmol·h·bar
sehr niedrig	< 1
niedrig	1-10
mäßig	10-100
hoch	100-1000
sehr hoch	> 1000

Demnach ist die Effizienz von CpPN-Komplexen der vierten Gruppe (+ MAO) als niedrig bis mäßig zu bezeichnen. In der Literatur werden für die Aktivitäten von CGCs in der Ethenpolymerisation, je nach eingesetztem Ligandensystem sehr unterschiedliche Werte erhalten. Klassische CpSiN-Komplexe wie z. B.  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)TiMe][BAR^F]$  erreichen unter industriell relevanten Bedingungen (160°C, 103.42 bar, Fließverfahren) Aktivitäten von bis zu 16340 g/mmol·h·bar.<sup>[172]</sup> Unter Laborbedingungen werden für den gleichen Komplex Aktivitäten von 1293 g/mmol·h·bar (135.5°C, 1 atm) gefunden.<sup>[173]</sup> Die entsprechende Zirkoniumverbindung  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)ZrCl_2]$  erreicht nach Aktivierung mit MAO (80°C, 20 bar) allerdings nur Aktivitäten von 138 g/mmol·h·bar.<sup>[148]</sup> MILLER und Mitarbeiter verwendeten ein sterisch sehr anspruchsvolles Ligandenregime, welches sich von den klassischen CpSiN-Liganden ableiten lässt, indem die Cp-Einheit durch eine Fluorenyl-Einheit substituiert und an deren äußeren aromatischen Ringen jeweils ein gesättigter 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexylring anneliert wird.<sup>[174]</sup> Die entsprechenden Komplexe des Zirkoniums  $[LZrCl_2(OEt_2)]/MAO$  erreichten Aktivitäten von 746 g/mmol·h·bar (75°C, 5.5 bar), die Titan-Homologa ohne zusätzlich koordiniertes  $Et_2O$ -Molekül sogar 4873 g/mmol·h·bar (75°C, 5.5 bar). HESSEN und Mitarbeiter fanden für Chelatkomplexe des Typs  $[ \{C_5H_4(CH_2)_nNR\}ZrCl_2 ]$  mit  $n = 2, 3$  nach Aktivierung mit MAO (80°C, 20 bar) Aktivitäten zwischen 4-120 g/mmol·h·bar.<sup>[148]</sup> Vergleichbare Aktivitäten wurden auch von ERKER und Mitarbeitern für Komplexe mit nur einem Kohlenstoffatom in der *ansa*-Brücke  $[ \{ (C_5H_4)C(=CH_2)NSiMe_3 \}ZrCl_2 ]$  in Kombination mit MAO gefunden (15-53 g/mmol·h·bar).<sup>[175]</sup> Zum Vergleich: homoleptische Tetrabenzyl-Derivate erreichen in Kombination mit  $[Ph_3C][BAR^F]$  bereits vergleichbare Aktivitäten ( $Zr(CH_2Ph)_4$ : 28 g/mmol·h·bar, 50°C, 1 atm;  $Ti(CH_2Ph)_4$ : 4.5 g/mmol·h·bar, 25°C, 1 atm).<sup>[143a]</sup>

Aus den genannten Literaturvergleichen wird deutlich, dass die hier untersuchten CpPN-Komplexe der 4. Gruppe in der Ethenpolymerisation nicht die Aktivitäten von klassischen CpSiN-Komplexen erreichen. Auf der anderen Seite sind die Ergebnisse, die mit CGCs erreicht wurden, die nicht auf dem CpSiN-System basieren, zum großen Teil in derselben Größenordnung wie sie für CpPN-Komplexe gefunden werden. Dazu muss gesagt werden, dass die zitierten Arbeitsgruppen durchgehend viel größere Reaktionsansätze (15-200fache Katalysatormengen) und meist auch kürzere Reaktionszeiten (0.5 bis 60 min) verwendet haben. Da bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationsreaktionen ein Großteil des Produktes bereits in den ersten Minuten entstanden ist, ist anzunehmen, dass die Katalysatorlebensdauer unter den angewandten Polymerisationsbedingungen beschränkt ist. Somit könnten eventuell deutlich höhere Aktivitäten erhalten werden, wenn die Reaktionszeit verkürzt wird. Zudem liegt die Aktivität, die für den Standardkatalysator Eurecen<sup>®</sup> mittels der hier verwendeten Polymerisationsbedingungen gefunden wurde, um das drei- bis fünffache niedriger als in der Literatur berichtet wurde.<sup>[176,177]</sup> Dies zeigt deutlich, dass die Polymerisationsbedingungen einer grundsätzlichen Optimierung bedürfen. Die starke Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von den Reaktionsbedingungen zeigt sich z. B. in einer Arbeit von KOTOV *et al.*, in der in Abhängigkeit vom verwendeten Al/Cr-Verhältnis, der Temperatur und dem Druck Aktivitätsunterschiede von über 2000 g/mmol·h·bar erhalten wurden.<sup>[178]</sup>

Die katalytische Aktivität des Komplexes  $[\mathbf{L2Zr(NMe_2)_3}]$  war in der Ethen/1-Hexen-Copolymerisation mit 2.8 g/mmol·h·bar etwa um die Hälfte kleiner als für die Homopolymerisation von Ethen. Die CGCs auf Basis des CpSiN-Liganden zeigen dagegen in der Regel für die Copolymerisation von Ethen mit  $\alpha$ -Olefinen vergleichbare Aktivitäten wie für die Homopolymerisation und vor allem sehr hohe Einbauraten des sterisch anspruchsvolleren  $\alpha$ -Olefins (z. B.  $[(C_5Me_4SiMe_2NtBu)TiMe][MeB(C_6F_5)_3]$ : 594 g/mmol·h·bar, 60°C, 1 atm, 69.8% 1-Hexen-Anteil).<sup>[173]</sup> Für MILLERS sterisch besonders anspruchsvolle Fluorenylsysteme werden in der 1-Octen-Homopolymerisation sogar höhere Aktivitäten erhalten als in der Ethen-Homopolymerisation,<sup>[174]</sup> obwohl Ethen eigentlich mit Abstand das reaktivere Monomer darstellen sollte.<sup>[179]</sup>

Nach dem Vergleich der gefundenen Aktivitäten mit literaturbekannten Aktivitätswerten für CGCs soll abschließend diskutiert werden, welche Faktoren für die niedrigen bis mäßigen Polymerisationsaktivitäten verantwortlich sein könnten. Wie bereits angesprochen wurde, deuten einige Indizien daraufhin, dass bereits die Ethenaufnahme mit einer hohen Aktivierungsbarriere verknüpft ist. Die ermittelten Tendenzen zeigen, dass die Polymerisationsaktivität mit sinkendem sterischen Anspruch des Liganden und in Abhängigkeit vom Metallzentrum in Richtung Zr,Ti < Hf ansteigt. In theoretischen Studien wurde gefunden, dass die Aktivierungsbarriere für die Ethen-Aufnahme durch eine hohe metallzentrierte Nettoladung und eine offene Koordinationssphäre begünstigt wird.<sup>[180]</sup> BOURISSOU und Mitarbeiter haben Dichtefunktionalrechnungen zur Energieminimierung des Modell-Komplexes  $[(\eta^5-C_5H_4PH_2NH)ZrCl_3]$  mit anschließender NBO-Analyse durchgeführt.<sup>[181]</sup> Die bestimmten NBO-Ladungen sind in der Tabelle 13 aufgeführt und denen des entsprechenden CpSiN-Komplexes gegenübergestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die positive Ladung am Zirkoniumzentrum sowohl im neutralen als auch im

kationischen CpPN-Komplex im Vergleich zum CpSiN-Komplex deutlich geringer. Der kationische CpPN-Komplex ähnelt bezüglich seiner Ladungsverteilung viel stärker dem neutralen als den kationischen CpSiN-Analoga. Die LEWIS-Acidität von Metallzentren in CGCs wird aber, neben der offenen Koordinationssphäre, als ein Schlüsselkriterium für die hohen Aktivitäten, vor allem in der Copolymerisation von Ethen mit  $\alpha$ -Olefinen, angesehen.

**Tabelle 13:** NBO-Ladungen für die Modellkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PH}_2\text{NH})\text{ZrCl}_3]$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiH}_2\text{NH})\text{ZrCl}_2]$ .<sup>[181]</sup>

Komplex	ZrCl <sub>n</sub>	NH/N	PH <sub>2</sub> /SiH <sub>2</sub>	Cp
$[\text{H}_2\text{P}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{HN})\text{ZrCl}_3]$	0.16	-0.90	1.39	-0.65
$[\text{H}_2\text{P}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{HN})\text{ZrCl}_2]^+$	0.92	-0.88	1.49	-0.54
$[\text{H}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{HN})\text{ZrCl}_2]$	0.74	-0.97	1.04	-0.81
$[\text{H}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{HN})\text{ZrCl}]^+$	1.52	-0.92	1.12	-0.72

Hinzu kommt, dass CpPN-Komplexe der vierten Gruppe im Vergleich zu ihren CpSiN-Analoga über einen zusätzlichen anionischen Liganden am Metallzentrum verfügen, der zu einer weniger offenen Koordinationssphäre führt. Kationische CpPN-Komplexe sind somit auch koordinativ in ihrer Reaktivität eingeschränkt. Somit besitzen kationische CpPN-Komplexe zwar ein CGC-Ligandmotiv, aber sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften in der Nähe zum Metallzentrum unterscheiden sich sehr stark von CpSiN-Komplexen und können somit eigentlich nicht zum Reaktivitätsmuster eines klassischen CGCs führen. Genau diese Faktoren könnten die Ethen-Aufnahme entscheidend beeinträchtigen und die niedrigen Aktivitäten sowie beobachteten Tendenzen erklären.

Der zusätzliche Substituent am Metallzentrum in CpPN-Komplexen hat aber noch einen weiteren Nachteil, der darin liegt, dass prinzipiell zwei insertierbare Alkyl-Reste zur Verfügung stehen. Gemäß theoretischen Berechnungen an Titanocen-Derivaten ist die Insertion von Ethen in eine Metall-Methyl-Bindung um zwei Größenordnungen langsamer als die Insertion in eine langkettige Metall-Alkyl-Bindung.<sup>[73]</sup> Dennoch ist in der Literatur davon berichtet worden, dass für die Katalysatorkombination  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]/\text{BCF}$  in der Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen zwei wachsende Polymerketten an einem Metallzentrum nachgewiesen wurden.<sup>[182]</sup> In diesem Fall resultierte dies in einer bimodalen Molekülmassenverteilung und bis zu 25% niedermolaren flüssigen Oligomeren. Während für die untersuchten Polymerproben dieser Messreihe jeweils nur ein Schmelzbereich gefunden wurde und somit eine unimodale Molekülmassenverteilung anzunehmen ist, wurde die gequenchte Polymerlösung nicht hinsichtlich ihres Oligomergehaltes untersucht.

Die mittels DSC ermittelten Schmelzpunkte der hergestellten Polymere liegen zwischen 131.5-140.2°C (siehe Experimenteller Teil) und somit in dem Bereich, der für hochlineares Polyethen erwartet wird.<sup>[183]</sup> Die Kristallinitätsgrade, welche ebenfalls mittels DSC ermittelt wurden, sind jedoch mit 6.1-58.0% im Schnitt deutlich zu niedrig. Ein interessanter Aspekt zeigt sich bei Betrachtung der Schmelzpunkte und Kristallinitätsgrade in Abhängigkeit vom verwendeten Cokatalysator. Wie aus der Tabelle 14 hervorgeht besitzen die unter Verwendung von MAO hergestellten Polymere mit 132.2-134.8°C und 7.1-18.1% deutlich niedrigere Schmelzpunkte und vor allem Kristallinitätsgrade als die Polymere, die bei

Verwendung von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]/\text{TIBA}$  gebildet wurden (Smp.: 136.0-137.5°C, Kristallinitätsgrade: 57.3-58.0%).

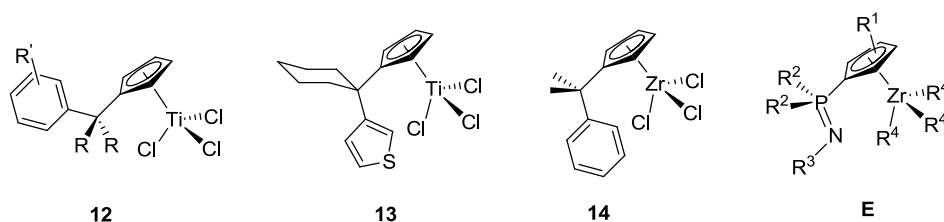
**Tabelle 14:** Vergleich der erhaltenen Schmelzpunkte und Kristallinitätsgrade bei Verwendung von MAO oder  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]/\text{TIBA}$ .

CGC	Co-Kat	Smp. / °C	Kristallinitätsgrad / %
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	MAO	132.2	7.1
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$	136.3	58.0
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	MAO	134.8	18.1
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$	137.5	57.5
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	MAO	133.5	17.1
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$	136.0	57.3

L1 =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , L2 =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Während im Falle der Verwendung von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]/\text{TIBA}$  die Kristallinitätsgrade im Grenzbereich zwischen HDPE und LDPE liegen,<sup>[184]</sup> sind diese bei dem unter Verwendung von MAO hergestellten Polymer sogar für LDPE deutlich zu niedrig.<sup>[185]</sup> LLDPE kann hingegen solche niedrigen Kristallinitätsgrade erreichen (z. B. Ethen/1-Decen-Copolymer, Kristallinität 1-45% bei 1-Decen-Einbaurate von 6-55%).<sup>[186]</sup> Weitere Faktoren, die den Kristallinitätsgrad erniedrigen können sind eine breite Molekulargewichtsverteilung<sup>[187]</sup> oder ausgeprägtes „chain-walking“. Über die Ursachen für die niedrigen Kristallinitätsgrade kann ohne tiefergehende Kenntnisse der aktiven Spezies und weitergehende Untersuchungen der Polymere hinsichtlich Molekulargewichtsverteilung und Mikrostruktur (beispielsweise mittels Hochtemperatur-GPC und Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie) nur spekuliert werden.

Ein sehr interessantes Ergebnis, welches Rückschlüsse auf die hier gefundenen niedrigen Kristallinitätsgrade geben könnte, wurde von PELLECCIA *et al.* bei der versuchten Homopolymerisation von Ethen mittels  $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]/\text{BCF}$  gefunden.<sup>[189]</sup> Statt Polyethylen erhielten sie ein Ethen/1-Hexen-Copolymerisat mit bis zu 5% 1-Hexeneinbaurate. Dieses Beispiel zeigt, dass offensichtlich für diese Katalysatorkombination zwei Mechanismen, nämlich die Ethen-Polymerisation und die Ethen-Trimerisierung, miteinander konkurrieren. Zu den aktivsten Ethen-Trimerisierungskatalysatoren gehören die von HESSEN und Mitarbeitern entwickelten arensubstituierten Cp-Titan-Komplexe **12**, die in der Lage sind nach Aktivierung mit MAO selektiv 1-Hexen zu bilden.<sup>[190]</sup>



**Abbildung 9:** Präkatalysatoren für die Ethen-Oligomerisierung und Analogie zu CpPN-Komplexen.

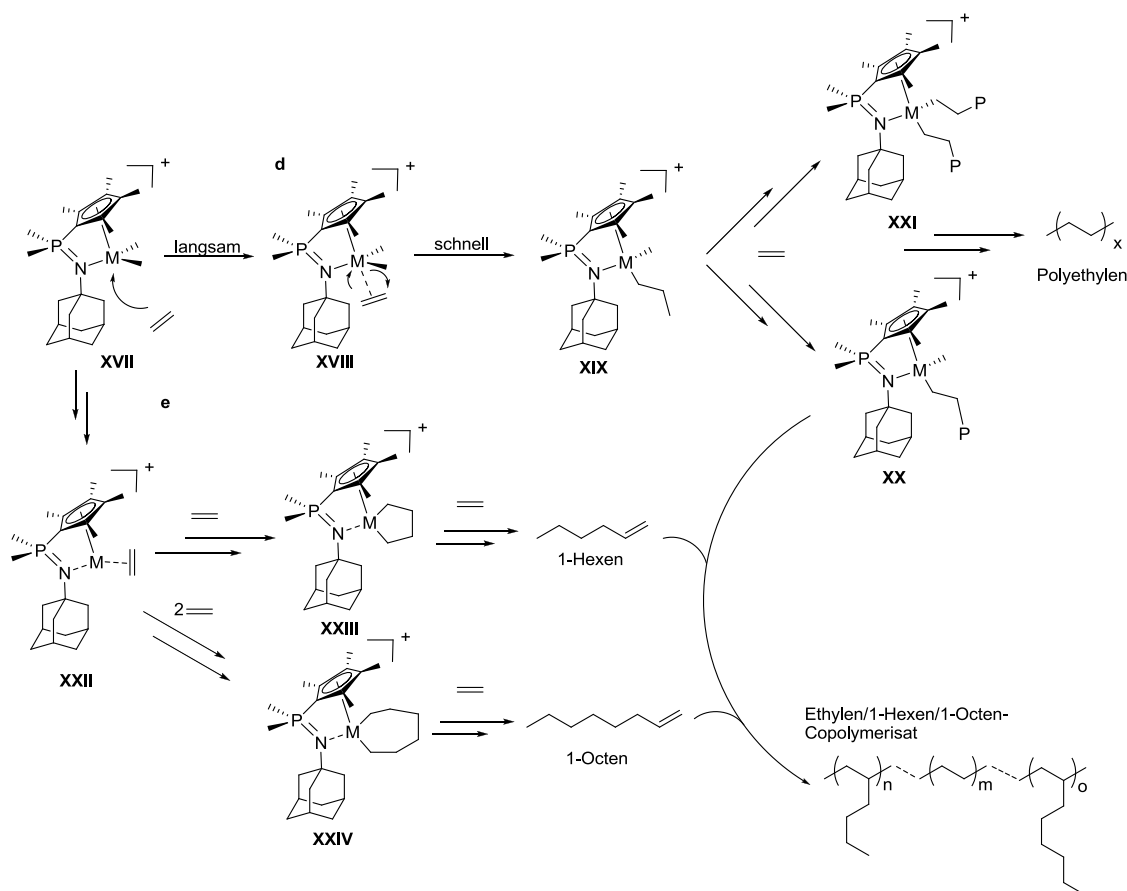
Die experimentellen Studien deuten daraufhin, dass die hemilabile Ligandfunktion, die mit dem Cp-Ring verknüpft ist, essentiell für eine hohe Aktivität in der Ethen-Oligomerisierung



ist. Als Ergebnis theoretischer Studien wurde postuliert, dass die Dissoziationsenergie der hemilabilen Ligandfunktion vom Titanzentrum die entscheidende Stellschraube für eine Oligomerisierung vs. Polymerisierung darstellt.<sup>[191]</sup> Ist die Dissoziationsenergie  $> 63$  kJ/mol dominiert die Oligomerisierung, ist sie kleiner dann kommt es zum Kettenwachstum über einen multiplen Insertionsmechanismus. HUANG *et al.* zeigten mit dem Komplex **13**, dass für die hemilabile Ligandfunktion auch ein  $\sigma$ -Donor verwendet werden kann.<sup>[192]</sup> Theoretische Studien zeigen, dass auch Zirkonium- und Hafnium-Komplexe aussichtsreiche Kandidaten für die Tri- und Tetramerisierung<sup>[193]</sup> von Ethen darstellen. SUTTIL *et al.* fanden für den Komplex **14** nach MAO-Aktivierung die Bildung moderater Mengen 1-Hexen, sowie geringer Mengen 1-Octen und höherkettiger Oligomerisate ( $C_{10}$ - $C_{24}$ ).<sup>[194]</sup> Alle bisher mit Erfolg in der Oligomerisierung von Ethen eingesetzten Komplexe der 4. Gruppe basieren auf dem Typ  $[L-CpMR_3]$ , wobei L eine mit dem Cp-Ring verlinkte hemilabile Ligandfunktion darstellt. CpPN-Komplexe **E** haben einen ähnlichen strukturellen Aufbau und sowohl DFT-Rechnungen von BOURISSOU,<sup>[181]</sup> als auch eigene experimentelle Arbeiten, die offene Strukturen für einige Amido-Spezies und Gleichgewichte mit der offenen Struktur für Alkyl-Derivate belegen, zeigen dass die Phosphazen-Funktionalität nur eine geringe Affinität zum Metallzentrum besitzt und somit als hemilabil bezeichnet werden kann. Damit sind entscheidende strukturelle Anforderungen an einen aktiven Katalysator für die Oligomerisierung erfüllt. Es ist literaturbekannt, dass TIBA die Aktivität in der Ethen-Oligomerisierung drastisch reduziert<sup>[195]</sup> und dass die Polymerisation gegenüber der Oligomerisierung mit steigenden Temperaturen zunehmend dominiert.<sup>[194]</sup> Dies könnte erklären, warum CpPN-Komplexe bei RT polymerisationsinaktiv sind und vor allem warum die erzielten Kristallinitätsgrade der Polymere bei der Verwendung von  $[Ph_3C][BAR^F]$ /TIBA sich so stark von denen unterscheiden, die mit MAO als Cokatalysator erhalten werden.

Auf dieser Basis wird für die Kombinationen CpPN-Komplex/MAO der in Schema 9 gezeigte Mechanismus für die Ethen-Polymerisation (-Oligomerisation) postuliert. Demnach stehen Polymerisations- (**d**) und Oligomerisationsprozesse (**e**) miteinander in Konkurrenz. Für beide Reaktionspfade stellt die Koordination eines Ethen-Moleküls an das Metallzentrum den Initialisierungsschritt dar. Aus Struktur-Wirkungsbeziehungen hinsichtlich Ligandenumgebung und Zentralmetall sowie theoretischen Überlegungen wurde abgeleitet, dass die Ethen-Aufnahme der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CpPN-katalysierten Ethen-Polymerisation sein sollte (Reaktionspfad **d**). Unter der Prämisse würde der Insertionsprozess von **XVIII** nach **XIX**, relativ zur Ethen-Aufnahme, schnell verlaufen. Schon für das nächste Ethen-Molekül ergeben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten des Kettenwachstums: 1. Insertion in die Ethylgruppe ( $\rightarrow$  eine wachsende Polymerkette, **XX**), 2. Insertion in die Methylgruppe ( $\rightarrow$  zwei wachsende Polymerketten, **XXI**). Für den Mechanismus der konkurrierenden Ethen-Oligomerisierung (**e**) sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[196]</sup> Ausgehend von der primär gebildeten katalytisch aktiven Spezies **XXII** können letztlich über verschiedene Metallazyklus-Zwischenstufen 1-Hexen und 1-Octen gebildet werden (für Zirkonium wird postuliert, dass neben der Trimerisierung in signifikantem Maße eine Tetramerisierung stattfindet),<sup>[195b]</sup> die danach als Substrat für die Polymerisationsreaktion mit Ethen um die Insertion in die wachsende Polymerkette konkurrieren. Als Polymerisationsprodukte werden somit in Abhängigkeit von dem dominierenden Reaktionspfad und der Fähigkeit der polymerisationsaktiven Spezies zur

Comonomerinsertion Polyethylen, Ethen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerisate sowie Oligomere (vor allem 1-Hexen  $\gg$  1-Octen) erhalten.



**Schema 9:** Postulierter Mechanismus der Ethen-Polymerisation bzw. Oligomerisation mittels CpPN-Komplexen; zur Vereinfachung wurden die Gegenionen nicht mit abgebildet.

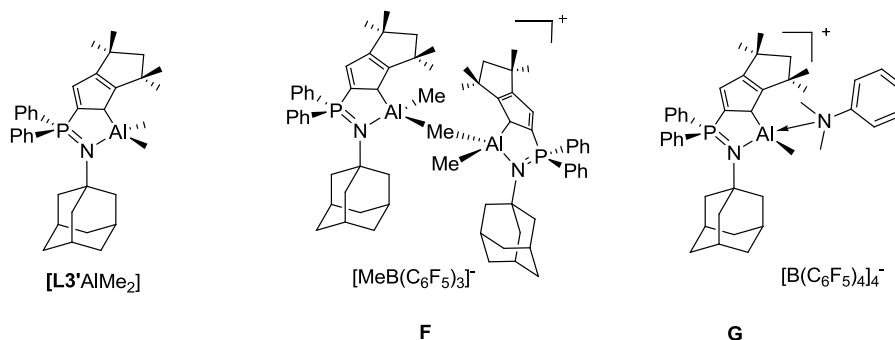
Weitergehende Arbeiten sollten darauf zielen die Oligomere nachzuweisen und, falls dieser Nachweis positiv ausfällt, das Komplexdesign so anzupassen, dass die Selektivität für die Ethen-Oligomerisation erhöht wird. Die Oligomerisierung von Ethen zu kurzkettigen  $\alpha$ -Olefinen ist von hohem akademischen und industriellen Interesse, da sie für den steigenden Bedarf an LLDPE dringend als Monomerbausteine benötigt werden.<sup>[196]</sup>

### 3.2 Olefin-Polymerisation mit CpPN-CGCs der 13. Gruppe

Für die Polymerisationskatalyse mittels kationischer Aluminium-Komplexe wurden in der Literatur bisher durchweg Perfluorarylverbindungen ([Ph<sub>3</sub>C][BAr<sup>F</sup>], [HNMe<sub>2</sub>Ph][BAr<sup>F</sup>], BCF) als Cokatalysatoren verwendet: Zudem wurden die Polymerisationsversuche bei erhöhten Temperaturen (40°C-164°C) und Drücken (2-14 bar) durchgeführt.<sup>[197]</sup> Die Reaktionsbedingungen, die für die Polymerisationskatalyse mit CpPN-Komplexen der 4. Gruppe verwendet wurden (2 bar, 80°C), sind somit gut geeignet, um in einem ersten „Screening“ kationische CpPN-Aluminium-Komplexe hinsichtlich ihrer Aktivität in der Ethenpolymerisation zu testen. Die Katalysatorkonzentration wurde allerdings mit 0.34-

0.36  $\mu\text{mol/mL}$  doppelt so hoch gewählt, angepasst an die zu erwartende deutlich geringere Aktivität von Al-Komplexen.

Als Präkatalysator wurde für die Polymerisationsstudien der Komplex  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  verwendet, da dieser über eine sehr hohe thermische Stabilität verfügt (100°C, 3 h, keine Zersetzung) und der einzige CpPN-Aluminium-Komplex ist, der sich mit hoher Selektivität in kationische Spezies überführen ließ. Bei der Umsetzung mit BCF und  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  mit  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  wurden als Reaktionsprodukte mittels NMR-spektroskopischer Methoden die Spezies **F** und **G** postuliert (siehe CpPN-Komplexe des Aluminiums, Kapitel 3.3).



**Abbildung 10:** links: in der Polymerisationskatalyse eingesetzter Präkatalysator; mitte und rechts: angenommene Molekülstrukturen der kationischen Spezies (Darstellung durch Umsetzung von  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$  mit BCF (**F**) und  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  (**G**).

Die durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

**Tabelle 15:** Durchgeführte Polymerisationsversuche mit CpPN-Aluminium-Komplexen.

CGC	Cokat.	Scavenger	Ausbeute
$[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$	$[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$	TIBA	/
$[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$	BCF	TIBA	/
$[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$	/	/
$[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$	MAO	/	/

$\text{L3}' = \text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPH}_2\text{NAd}$ ; Polymerisationsbedingungen: Scavenger/Cokatalysator: 1000 eq MAO oder 500 eq TIBA/1 eq Perfluorarylboran bzw. -borat, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18  $\mu\text{mol/mL}$ , Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

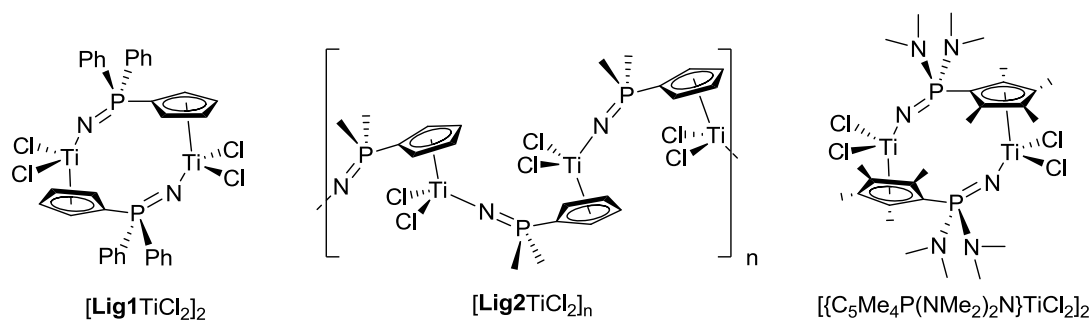
In der Polymerisationskatalyse wurden bei Verwendung der Cokatalysatoren  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  und BCF zusätzlich 500 eq TIBA als „Scavenger“ zugegeben. In den meisten literaturbekannten Polymerisationsprotokollen wird kein „Scavenger“ verwendet, vermutlich um eine definierte kationische Spezies einzusetzen und möglicherweise auftretendes „ligand scrambling“ zu vermeiden. Da jedoch die hier verwendeten Konzentrationen sehr gering sind, ist die Gefahr einer schnellen Katalysatordesaktivierung sehr hoch. Zudem wurde von der Arbeitsgruppe um WANG, die als einzige nennenswerte Aktivitäten in der Ethenpolymerisation erreichte (477 g/mmol·h·bar; kein anderer Aluminium-Komplex erreichte Aktivitäten > 10 g/mmol·h·bar), auch ein aluminiumbasierter „Scavenger“ (MAO) verwendet.<sup>[198]</sup> Jedoch wurde weder mit der Katalysatorkombination  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  noch mit  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]/\text{BCF}$  wägbare Mengen an Polymer erhalten. In zwei

weiteren Versuchen wurde zunächst  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  als Cokatalysator verwendet sowie auf den „Scavenger“ verzichtet und in einem separaten Ansatz 1000 eq MAO als Cokatalysator getestet. Allerdings wurde auch bei diesen Versuchen kein Polymer erhalten.

CpPN-Aluminium-Komplexe scheinen sich somit nicht als Präkatalysatoren für die Polymerisation von Ethen zu eignen. Ein potentiell Problem für den Einsatz von CpPN-Aluminium-Komplexen in der Polymerisationskatalyse zeichnet sich bereits anhand der angenommenen Strukturen für die kationischen Spezies **F** und **G** ab. Trotz des hohen sterischen Anspruchs des Ligandenregimes werden verbrückte, dinukleare und solvenskoordinierte Strukturen gefunden, was zum Einen die hohe LEWIS-Acidität des Aluminiumzentrums in dieser Komplexklasse verdeutlicht, aber zum Anderen möglicherweise bereits zur Blockierung des aktiven Katalysatorzentrums führt. Über die Polymerisationsaktivität einer mononuklearen, nicht-solvenskoordinierten kationischen Spezies kann indes nur spekuliert werden. Wie im Abschnitt CpPN-Komplexe des Aluminiums (Kapitel 1.2) bereits beschrieben wurde, wird es in der Fachliteratur auch heute noch kontrovers diskutiert, ob kationische Spezies des Aluminiums überhaupt in der Lage sein können, unpolare Monomere zu polymerisieren. Die Ergebnisse dieser Polymerisationsversuche können zunächst keine neuen Perspektiven eröffnen.

### 3.3 Olefin-Polymerisation mit Cp-Phosphoraniminato-Komplexen des Titans

Die in Abbildung 11 gezeigten Präkatalysatoren wurden in der Ethen-Polymerisation getestet.



**Abbildung 11:** In der Polymerisationskatalyse eingesetzte Präkatalysatoren (**Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ , **Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ ).

Die Versuchsdurchführung war an die bisherigen Polymerisationsversuche angelehnt. Nur die Polymerisationsdauer wurde auf 30 min reduziert und die Reaktionstemperatur verändert. Da die Komplexe das gleiche Strukturmotiv besitzen, wie die von STEPHAN *et al.* im Detail untersuchten mononuklearen, unverbrückten Derivate, wurde in Anlehnung an diese Arbeiten bei Raumtemperatur polymerisiert.<sup>[199]</sup> Die ermittelten Ergebnisse der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16:** Durchgeführte Polymerisationsversuche mit Cp-Phosphoraniminato-Komplexen.

Präkat.	Cokat.	Ausbeute / mg	Aktivität / g/mmol·h·bar
[ <b>Lig1</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	MAO	12	3.0
[ <b>Lig2</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	MAO	107	26.8
[{C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> P(NMe <sub>2</sub> )N}TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	MAO	50	12.5

Polymerisationsbedingungen: *Scavenger*/Cokatalysator: 1000 eq MAO, Reaktionszeit: 60 min, Reaktionstemperatur: 80°C, Druck: 2 bar, Katalysatorkonzentration: 0.17-0.18 μmol/mL, Lösungsmittel: 20 mL Toluol.

Alle untersuchten Komplexe waren bei RT in Kombination mit MAO aktiv in der Ethen-Polymerisation. Während für [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/MAO niedrige Aktivitäten gefunden wurden, zeigten die Komplexe [**Lig2**TiCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> und [C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>P(NMe<sub>2</sub>)NTiCl<sub>2</sub>] (+ MAO) mäßige Polymerisationsaktivitäten. Die Aktivität stieg in der Reihe [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> < [{C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>P(NMe<sub>2</sub>)N}TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> < [**Lig2**TiCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Aufgrund den von STEPHAN und Mitarbeitern, sowohl in theoretischen, als auch experimentellen Studien gefundenen Struktur-Wirkungsbeziehungen von Cp-Phosphoraniminato-Komplexen in der Ethenpolymerisation wäre eine Zunahme der Aktivität in Richtung höheren sterischen Anspruchs und Elektronendonorfähigkeit des Ligandensystems zu erwarten gewesen: [**Lig1**TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ~ [**Lig2**TiCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> << [{C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>P(NMe<sub>2</sub>)N}TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Theoretischen Berechnungen zum Mechanismus der Ethen-Polymerisation mit phosphoraniminato-basierten Titankomplexen des Typs [CpTiMe<sub>2</sub>(NPR<sub>3</sub>)]<sup>[200]</sup> zeigen, dass der Mechanismus in fast allen relevanten Aspekten dem in Schema 1 dargestellten Mechanismus für die Ethenpolymerisation mittels CGCs gleicht. Allerdings wurde bei dieser theoretischen Studie bereits das Gegenion in die Rechnungen miteinkalkuliert, was in diesem Fall dazu führt, dass nach jedem Insertionsschritt das Gegenion an das Metallzentrum rekoordiniert und was viel bedeutender ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ethen-Polymerisation nicht der Insertionsschritt sondern die Ionenpaarseparierung ist.

Für den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Komplex [{C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>P(NMe<sub>2</sub>)N}TiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde mittels Kristallstrukturanalyse gefunden, dass der Bisswinkel ∠(C<sub>Cp(zentroid)</sub>-Ti-N) mit durchschnittlich 124.2° (zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit) deutlich höher liegt als in der strukturell verwandten unverlinkten Verbindung [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub>{NP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>2</sub> mit 121.6°.<sup>[200]</sup> Aufgrund der verbrückend fungierenden Ligandfunktion ist das Metallzentrum somit besser abgeschirmt, was im Sinne einer leichteren Ionenpaarseparierung zu einem noch aktiveren Katalysatorsystem führen könnte. In Tabelle 17 sind zum Vergleich einige Aktivitäten von mononuklearen Cp-Phosphoraniminato-Komplexen aufgelistet.

**Tabelle 17:** Aktivitäten von mononuklearen, nicht verlinkten Cp-Phosphoraniminato-Komplexen in der Ethenpolymerisation.<sup>[199]</sup>

Präkat.	Cokat.	Zeit / min	Aktivität / g/mmol·h·bar
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )TiCl <sub>2</sub> (NPCy <sub>3</sub> )]	MAO	3	42
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )TiCl <sub>2</sub> (NP <i>i</i> Pr <sub>3</sub> )]	MAO	3	49
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )TiCl <sub>2</sub> (NP <i>t</i> Bu <sub>3</sub> )]	MAO	3	500
[(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <i>t</i> Bu)TiCl <sub>2</sub> (NPCy <sub>3</sub> )]	MAO	3	46
[(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <i>t</i> Bu)TiCl <sub>2</sub> (NP <i>i</i> Pr <sub>3</sub> )]	MAO	3	18
[(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <i>t</i> Bu)TiCl <sub>2</sub> (NP <i>t</i> Bu <sub>3</sub> )]	MAO	3	881

Polymerisationsbedingungen: 1 atm, 25°C, 500 eq MAO.

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, hängt die Aktivität sehr stark von den Substituenten am Phosphoratom ab. Die Komplexe mit *iso*-Propyl- oder Cyclohexyl-Resten am Phosphoratom zeigen für die Chlorido-Spezies in Kombination mit MAO deutlich geringere Aktivitäten als die Komplexe mit *tert*-Butylgruppe. Die erhaltenen Aktivitäten liegen mit Ausnahme der Komplexe, die *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom tragen  $[(C_5H_5)TiCl_2(NP^tBu_3)]$  und  $[(C_5H_4^tBu)TiCl_2(NP^tBu_3)]$  in derselben Größenordnung, wie die in dieser Arbeit erhaltenen Polymerisationsaktivitäten. Für den Standardkatalysator  $[(C_5H_5)_2ZrCl_2]/MAO$  erzielten STEPHAN *et al.* eine Aktivität von 895 g/mmol·h·bar. In dieser Arbeit wurde als Standardkatalysator  $[\eta^5-(BuC_5H_4)_2ZrCl_2]/MAO$  verwendet, welches im Vergleich zu  $[(C_5H_5)_2ZrCl_2]/MAO$  ein aktiveres Katalysatorsystem darstellt.<sup>[201]</sup> Dennoch wurde bei gleicher Polymerisationsdauer (3 min) nur etwa 1/4 der Aktivität beobachtet (193 g/mmol·h·bar). Wird zusätzlich bedacht, dass die Aktivitäten in Tabelle 17 bereits nach 3 min bestimmt wurden, für die eigenen Polymerisationsaktivitäten hingegen eine 10 × längere Reaktionsdauer verwendet wurde, ist es naheliegend, dass die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellte Verbindungsklasse der dinuklearen Cp-Phosphoraniminato-Komplexe ein großes Potential in der Polymerisationskatalyse besitzen. Das Potential von Cp-Phosphoraniminato-Komplexen in der Polymerisationskatalyse, welches zu Aktivitäten > 10000 g/mmol·h·bar führt, kommt ohnehin erst bei Einsatz der Methyl-Spezies unter Aktivierung mit Perfluorboraten zum Tragen (siehe Abschnitt Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Titans). Aus diesem Grund sollten weitergehende Arbeiten daraufhin abzielen Methyl-Spezies zu erzeugen und den sterischen Anspruch am Phosphoratom zu vergrößern (*t*Bu oder N(*i*Pr)<sub>2</sub>).

## 4 Zusammenfassung

CpPN-Komplexe des Zirkoniums  $[LXZr(CH_2SiMe_3)_3]$  mit **X** = **1**, **2**, **4**, **5**, **6**<sup>\*</sup> wurden in der Polymerisation von MMA auf ihre katalytischen Fähigkeiten hin getestet (Toluol, RT, 24 h). Alle eingesetzten Neosilyl-Komplexe stellten in Kombination mit  $[HNMe_2Ph][BAr^F]$  aktive Polymerisationskatalysatoren dar und führten mit Ausbeuten zwischen 1-15% zur Bildung von PMMA. Ein klarer Trend bezüglich der Aktivität in Abhängigkeit vom Ligandenregime wurde nicht gefunden. Hinsichtlich der erzielten Stereoregularität war der Komplex  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  mit dem sterisch anspruchsvollsten Liganden **L2** den anderen CpPN-Alkylen weit überlegen und führte bei 25°C unter “*chain-end*”-Kontrolle zu syndiotaktisch angereichertem PMMA (70-72% in Abhängigkeit vom Cokatalysator). Die *C*<sub>1</sub>-symmetrischen Komplexe  $[LXZr(CH_2SiMe_3)_3]$  (mit **X** = **5**, **6**) führten nicht zur Anreicherung des isotaktischen Polymers, was vermutlich auf ihre offene Koordinationssphäre zurückzuführen ist, die zu keiner ausreichenden Stereoinduktion führt.

Auch in der Polymerisation von Ethen waren die CpPN-Komplexe der 4. Gruppe bei erhöhten Temperaturen aktiv, wobei die Aktivität für das Modellsystem  $[L2ZrCl_3]/MAO$  bis 80°C anstieg und ab 100°C wieder steil absank. Als am besten geeigneter Cokatalysator stellte sich MAO heraus, wobei  $[Ph_3C][BAr^F]$  ähnlich hohe Aktivitäten bewirkte. Die mit

**L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, **L3** = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L3**<sup>\*</sup> = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, **L5** = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>tBu</sup>PM<sub>2</sub>NDip.

$[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  und BCF aktivierten Komplexe zeigten eine sehr geringe oder im Fall von BCF sogar gar keine Aktivität. Die breit angelegten Polymerisationsversuche wurden bei 80°C, 2 bar und 1000 eq MAO als Cokatalysator durchgeführt. Für die Titan- (1.0-15.6 g/mmol·h·bar) und Zirkonium-Komplexe (0.4-10.5 g/mmol·h·bar) wurden niedrige, für den Hafnium-Komplex  $[\text{L2HfCl}_3]$  (49.8 g/mmol·h·bar) mäßige Aktivitäten gefunden. Während sich kein klarer Trend in der Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von den metallgebundenen Substituenten abzeichnete, wurden bezüglich des Ligandenregimes schwache Tendenzen in Richtung Aktivitätssteigerung für sterisch weniger anspruchsvolle Ligandensysteme gefunden. Für die Imido-Spezies  $[\text{L2TiCl}(\text{NtBu})]$  wurde in Kombination mit MAO eine Aktivität von 14 g/mmol·h·bar erhalten, obwohl die kationische Spezies über keine insertierbare Alkylfunktion verfügt. Bei der Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen unter Verwendung von  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]/\text{MAO}$  wurde eine geringe Aktivität (2.8 g/mmol·h·bar) und Einbaurate (1-5%) von 1-Hexen gefunden. Die mittels DSC ermittelten Schmelzpunkte und Kristallinitätsgrade der hergestellten Polymere lagen bei Verwendung von MAO als Cokatalysator zwischen 132.2-134.8°C bzw. 7.1-18.1%, hingegen bei Verwendung von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]/\text{TIBA}$  zwischen 136.0-137.5°C bzw. 57.3-58.0%. Während im Falle der Verwendung von  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]/\text{TIBA}$  die Kristallinitätsgrade im Grenzbereich zwischen HDPE und LDPE lagen,<sup>[202]</sup> sind diese bei dem unter Verwendung von MAO hergestellten Polymer sogar für LDPE deutlich zu niedrig. Als Gründe für diese niedrigen Kristallisationsgrade werden mechanistisch zwei parallel wachsende Polymerketten sowie Ethen-Tri- und Tetramerisierungen, die letztlich zu verzweigtem Polyethylen führen, als konkurrierende Nebenreaktionen diskutiert.

CpPN-Komplexe des Aluminiums zeigten, repräsentativ vertreten durch das thermisch sehr stabile  $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$ , bei 80°C und 2 bar in Gegenwart von 1)  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}]/\text{TIBA}$ , 2) BCF/TIBA, 3)  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  und 4) MAO keine Aktivität in der Ethenpolymerisation.

Sehr aussichtsreiche Ergebnisse in der katalytischen Ethenpolymerisation lieferten hingegen verbrückte Cp-Phosphoraniminato-Komplexen des Titans. Mit den Komplexen  $[\text{Lig1TiCl}_2]_2$ ,<sup>\*</sup>  $[\text{Lig2TiCl}_2]_n$  und  $[\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{P}(\text{NMe}_2)\text{N}\}\text{TiCl}_2]_2$  wurden bei RT (2 bar) in Gegenwart von MAO Aktivitäten zwischen 3.0-26.8 g/mmol·h·bar erhalten, wobei die Aktivität in der Reihe  $[\text{Lig1TiCl}_2]_2 < [\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{P}(\text{NMe}_2)\text{N}\}\text{TiCl}_2]_2 < [\text{Lig2TiCl}_2]_n$  anstieg. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt die Tendenz, dass die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellte Verbindungsklasse der dinuklearen, verbrückten Cp-Phosphoraniminato-Komplexe ein großes Potential in der Polymerisationskatalyse besitzt.

\* **Lig1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}$ , **Lig2** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{N}$ .

## 5 Literatur

- [1] PlasticsEurope, *The Compelling Facts About Plastic 2007*, **2008**, 8-10.
- [2] PlasticsEurope Deutschland (Eds.), *Plastic Business Data and Charts*, Frankfurt, **2005**.
- [3] A. Eisenhardt, *Dissertation*, Hamburg, **2003**.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
- [5] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [6] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 550-557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 534-540.
- [7] Etwa zeitgleich wurde das heterogenkatalytische PHILLIPS-Verfahren entwickelt, das als Polymerisationskatalysator Chromoxide auf oxidischen Trägern verwendet und Polyethylen hoher Dichte (HDPE) liefert. Da der Schwerpunkt hier auf Katalysatoren der 4. Gruppe liegen soll, sei an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von Boris Neuwald (Marburg, 2008) verwiesen, in der chrombasierte Polymerisationskatalysatoren schwerpunktmäßig behandelt werden.
- [8] (a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Beil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426; (b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 13, 545-553; (c) K. Ziegler, H. Beil, E. Holzkamp, H. Martin, DE 973636, **1953**.
- [9] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mozzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708-1710.
- [10] (a) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393-403; (b) G. Natta, P. Corradini, *J. Polymer Sci.* **1956**, 20, 251-266; (c) M. L. Huggins, G. Natta, V. Desreux, H. Mark, *J. Polymer Sci.* **1962**, 56, 153-161.
- [11] V. Busico, P. Corradini, L.D. Martino, F. Graziano, A. Iadicicco, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 49-57.
- [12] (a) N. Kashiwa, J. Yoshitake, *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 1133-1138; (b) P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869-887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 857-875; (c) J.W. Lee, W. Ho Jo, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3076-3083.
- [13] C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2003**.
- [14] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *J. Polym. Sci.* **1957**, 26, 120.
- [15] D.S. Breslow, N.R. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072-5073.
- [16] (a) W. Kaminsky, H.J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1974**, 443, 443-456; (b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396-402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 390-396; (c) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413-1418; Fluorenyl-Komplexe: (d) H.G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 323-329.
- [17] (a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1143-1170; (b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283.
- [18] Review über die stereospezifische Olefinpolymerisation mit Metallocenen: N. Suzuki, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, 8, 177-215.
- [19] Übersichtsartikel zur Polymerisationskatalyse durch Metallocene: (a) G.W. Coates, *Chem Rev.* **2000**, 100, 1223-1252; (b) G. W. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 467-475; (c) W. Kaminsky, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 6, 1229-1233.
- [20] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [21] H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205-1221.
- [22] J. Klosin, W.J. Kruper, J.T. Patton, K.A. Abboud, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2581-2596.
- [23] C.E. Zachmanoglou, J.G. Melnick, B.M. Bridgewater, D.G. Churchill, G. Parkin, *Organometallics* **2005**, 24, 603-611.
- [24] (a) L. Petitjean, D. Pattou, M.F. Ruiz-López, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 27-35; (b) S.-Y. Yang, T. Ziegler, *Organometallics* **2006**, 25, 887-900.
- [25] P. Möhring, N. Coville, *J. Mol. Catal.* **1992**, 77, 41-50.
- [26] P. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 1-29.
- [27] Y. Ning, Y. Zhang, A. Rodriguez-Delgado, E.Y.X. Chen, *Organometallics* **2008**, 27, 5632-5640.
- [28] W. Kaminsky, A. Funck, H. Hähnsen, *Dalton Trans.* **2009**, 8803-8810.
- [29] (a) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1986**, 19, 2464-2465; N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1988**, 21, 3356-3360.
- [30] Y. Kim, Y. Han, J.-W. Hwang, M.W. Kim, Y. Do, *Organometallics* **2002**, 21, 1127-1135.
- [31] R.F. Jordan, W.E. Dasher, S.F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718-1719.
- [32] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255-6256.
- [33] S. Tomasi, A. Razavi, T. Ziegler, *Organometallics* **2007**, 26, 2024-2036.



- [34] (a) G.W. Coates, R.M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217-219; (b) A.L. Lincoln, G.M. Wilmes, R.M. Waymouth, *Organometallics* **2005**, *24*, 5828-5835.
- [35] C. Müller, D. Lilge, M.O. Kristen, P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 800-803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 789-792.
- [36] (a) P.J. Shapiro, E. Bunel, W. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869; (b) W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74-84.
- [37] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649-1651.
- [38] H. Braunschweig, F.M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720.
- [39] (a) J.A.M. Canich (EXXON), *PCT Int. Appl.* WO 96/00244, **1996**; (b) T.D. Shaffer, J.A.M. Canich, K.R. Squire, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5145-5147.
- [40] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2816-2825.
- [41] (a) G. Xu, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2395-2402; (b) D.-H. Lee, K.-B. Yoon, H.-J. Kim, S.-S. Woo, S.K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 2187-2198; (c) D.J. Arriola, M. Bokota, R.E. Campbell, J. Klosin, R. LaPointe, O.D. Redine, R.B. Shankar, F.J. Timmers, K.A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7065-7076; (d) F.G. Sernetz, R. Mühlhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1071-1083; Review über *single site* Katalysatoren der 3. und 4. Gruppe in der Copolymerisation von Ethen und Styrol sowie anderen  $\alpha$ -Olefinen: A-S. Rodriguez, J-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2137-2154.
- [42] D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4674-4680; obwohl mononukleare CGCs nicht in der Lage sind Styrol zu homopolymerisieren, werden Styrol-Ethen-Copolymere mit Styrol-Gehalt von bis zu 48% erhalten; binukleare CGCs erreichen sogar Styrol-Anteile bis 76%.
- [43] (a) Y.S. Lai, J.R. Wilson, G.W. Knight, J.C. Stevens (DOW), *PCT Int. Appl.* WO 93/08221, **1993**; (b) S. Lai, J.R. Wilson, G.W. Knight, J.C. Stevens (DOW), *U.S. Patent* 5 278 272, **1994**.
- [44] (a) A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598; (b) S. Bornemann, *Dissertation*, Halle-Wittenberg, **2005**.
- [45] L.S. Boffä, B.M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1493.
- [46] G. Naberfeld, *Dissertation*, Köln, **2000**; (siehe auch hier zitierte Literatur).
- [47] J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S. Lai, *Eur. Patent. Appl.* EP 0416815 A2, **1991**.
- [48] J.M. Canich, *Eur. Patent. Appl.* EP 0420436 A1, **1991**.
- [49] J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, F.G. Schmidt, P.N. Nickias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S.-Y. Lai, *Eur. Patent. Appl.* EP 0416815 A2, **1990**.
- [50] (a) J.P. Stevens, *Proceedings MetCon Houston*, May 26-28, *15*, **1993**; aktuelle Anwendungsgebiete siehe Homepage der Firma DOW CHEMICAL; (b) <http://www.dow.com/elastomers/products/index.htm>; aufgerufen am 10.10.2010.
- [51] F. Köller, *Dissertation*, Halle-Wittenberg, **1998**.
- [52] W. Kaminsky, C. Piel, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 15-19.
- [53] Reviews über „Non-Metallocen-Katalysatoren“: (a) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447; (b) V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315; (c) D. Takeuchi, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 311-328.
- [54] S. Park, Y. Han, S.K. Kim, J. Lee, H.K. Kim, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4263-4276.
- [55] Review: (a) H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493; (b) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 28, 6847-6856; (c) S. Matsui, M. Mitani, H. Makio, Y. Takagi, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *Organometallics* **2001**, *20*, 4793-4798; (d) T. Fujita, M. Mitani, R. Furuyama, J. Mohri, J. Saito, S. Ishii, H. Terao, N. Kashiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 27, 7888-7890; Weiterentwicklung für die Copolymerisation von Ethen mit polaren Monomeren: X.-H. Yang, C.-R. Liu, C. Wang, X.-L. Sun, Y.-H. Guo, X.-K. Wang, Z. Wang, Z. Xie, Y. Tang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8243-8246.
- [56] Y. Yoshida, S. Matsui, Y. Takagi, Y. Takagi, M. Mitani, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *Organometallics* **2001**, *20*, 4793-4799.
- [57] (a) D.J. Tempel, L.K. Johnson, R.L. Huff, P.S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686-6700; (b) L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268; (c) B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Benett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050; (d) L.K. Johnson, C.M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.
- [58] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
- [59] (a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88; (b) E.J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104; (c) L. Fan, D. Harrison, T.K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, *14*, 2018-2026.

- [60] E.J. Stoebe, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8162-8175.
- [61] F. Sauriol, E. Wong, A.M.H. Leung, I.E. Donaghue, M.C. Baird, T. Wondimagegn, T. Ziegler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3392-3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3342-3345.
- [62] A.H. Tullo, *Chem. Eng. News* **2001**, *43*, 38-39.
- [63] D.P. Malpass, *Introduction to Industrial Polyethylene*, John Wiley & Sons, New York, **2010**.
- [64] O.Y. Lyakin, K.P. Bryliakov, V.N. Pachenko, N.V. Semilolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1168-1175.
- [65] (a) Review über den Einsatz von Boranen und Boraten als Cokatalysatoren: W.E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345-354; (b) Halo(perfluoraryl)metallate als Cokatalysatoren: M.-C. Chen, J.A.S. Roberts, A.M. Seyam, L. Li, C. Zuccaccia, N.G. Stahl, T.J. Marks, *Organometallics* **2006**, *25*, 2833-2850.
- [66] X.M. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- [67] (a) J.C.W. Chien, W.-M. Tsai, M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570-8571.
- [68] X. Yang, C.L. Stern, T. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840-842.
- [69] M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [70] (a) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867-1869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1755-1757; (b) M. Emmert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8124-8127.
- [71] D.D. Devore, F.J. Timmers, D.L. Hasha, R.K. Rosen, T.J. Marks, P.A. Deck, C.L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3132-3134.
- [72] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [73] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, DOI: 10.1021/om1004447.
- [74] Die ersten Propagationsschritte zum Aufbau des Polymerstrangs P wurden der Übersicht halber weggelassen. Bei den theoretischen Berechnungen von ZIEGLER *et al.* wurde als Modell für die wachsende Polymerkette ein metallgebundener Propyl-Rest und als katalytisch aktive Spezies  $[(C_5H_5SiH_2NH)TiEt]^+$  verwendet.
- [75] (a) T.K. Woo, P.M. Margl, J.C.W. Lohrenz, P.E. Blöchl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13021-13030; (b) T.K. Woo, P.M. Margl, T. Ziegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 3454-3468.
- [76] M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
- [77] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154-162.
- [78] für sterisch anspruchsvolle Metallocen-Derivate: (a) P. Yang, M.C. Baird, *Organometallics* **2005**, *24*, 6013-6018; (b) P.J. Chirik, N.F. Dalleska, L.M. Henling, J.E. Bercaw, *Organometallics* **2005**, *24*, 2789-2794; (c) P. Yang, M.C. Baird, *Organometallics* **2005**, *24*, 6005-6012.
- [79] G. Lanza, I.L. Fragala, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8257-8258.
- [80] P.A. Deck, C.L. Beswick, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772-1784.
- [81] M.S.W. Chan, K. Vanka, C.C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4624-4636.
- [82] M.S.W. Chan, K. Vanka, C.C. Pye, T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4624-4636.
- [83] (a) G. Lanza, I.L. Fragala, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 45-60; (b) R. Kleinschmidt, Y. Griebenow, G. Fink, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 83-90; (c) G. Lanza, I.L. Fragala, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12764-12777.
- [84] Z. Xu, K. Vanka, T. Ziegler, *Macromol. Symp.* **2004**, *206*, 457-469.
- [85] C.J. Price, H.-Y. Chen, L.M. Launer, S.A. Miller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 974-977.
- [86] D. Guo, X. Yang, T. Liu, Y. Hu, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 75-78.
- [87] T. Ziegler, K. Vanka, Z.T. Xu, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1552.
- [88] F. Schaper, A. Geyer, H.H. Brintzinger, *Organometallics* **2002**, *21*, 473-483.
- [89] M. Bochmann, R.D. Cannon, F. Song, *Kinet. Catal.* **2006**, *47*, 160-169.
- [90] S.H. Yang, W.H. Jo, S.K. Noh, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1824-1836.
- [91] H. Malani, S. Hayashi, H. Zhong, A. Miyamoto, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7608-7611.
- [92] J. Jin, D.R. Wilson, E.Y.-X. Chen, *Chem. Commun.* **2002**, 708-709.
- [93] Weitere aktuelle Beispiele von Polymerisationskatalysatoren ohne  $\sigma$ -gebundene Alkyl-Gruppe: C. Wang, M. van Meurs, L.P. Stubbs, B.-Y. Tay, X.-J. Tan, S. Aitipamula, J. Chacko, H.-K. Luo, P.-K. Wong, S. Ye, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 807-814.

- [94] (a) K. Buchholz, R. Beil, Plexiglas – Werkstoff in Architektur und Design, Wienand-Verlag, Aachen, **2007**; siehe Homepage der Firma EVONIK: <http://www.plexiglas.de/product/plexiglas/de/produkte/pages/default.aspx/Pages/default.aspx>; aufgerufen am 10.10.2010.
- [95] Y. Ning, E.Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2463-2465.
- [96] (a) T. Kitayama, T. Hirano, Y. Zhang, K. Hatada, *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 297-306; (b) K. Hatada, K. Ute, K. Tanake, Y. Okamoto, T. Kitayama, 1986, *Polym. J.* **1986**, *18*, 1037-1047.
- [97] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908-4910.
- [98] H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1097-1139.
- [99] H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134-7143.
- [100] S. Collins, S.G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5460-5462.
- [101] Die deutsche Übersetzung wurde in folgender Arbeit gefunden: M. Ferenz, *Dissertation*, Essen, **2001**.
- [102] (a) S. Collins, D.G. Ward, K.H. Suddaby, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7222-7224; (b) Y. Li, D.G. Ward, S.S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875-1883.
- [103] (a) W.R. Mariott, L.O. Gustafson, E.Y.X. Chen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3721-3729; (b) J. Saez-Nieves, P. Royo, *Organometallics* **2007**, *26*, 2880-2884.
- [104] (a) L.S. Boffa, B.M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1493; (b) N. Suzuki, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *8*, 177-215; (c) E.Y.-X. Chen, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5157-5214.
- [105] M. Hölscher, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8194-8202.
- [106] Berechnungen für den MMA-Polymerisationsmechanismus mittels  $C_2$ - und  $C_s$ -symmetrischer *ansa*-Metallocene begründen die erzielten Stereoselektivitäten, damit dass die chiralen Metallocene eine bevorzugte chirale Orientierung des Esterenolats induzieren: L. Caporaso, J. Gracia-Budria, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16649-16654.
- [107] H. Deng, T. Shiono, K. Soga, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3067-3073.
- [108] A. Rodriguez-Delgado, W.R. Mariott, E.Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3092-3097.
- [109] A. Rodriguez-Delgado, E.Y.-X. Chen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2587-2594.
- [110] H. Nguyen, A.P. Jarvis, M.J.G. Lesley, W.M. Kelly, S.S. Reddy, N.J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1508-1510.
- [111] Y. Ning, E.Y.-X. Cheng, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7204-7215.
- [112] Neben CGCs der 4. Gruppe wurden auch entsprechende Seltenerdmetallkomplexe in der MMA-Polymerisation eingesetzt. Für weitere Details hierzu sei auf weiterführende Literatur verwiesen: (a) J. Okuda, *Dalton Trans.* **2003**, 2367-2378; (b) E. Kirillov, L. Toupet, C.W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, *22*, 4467-4479; (c) G. Zi, H.-W. Li, Z. Xie, *Organometallics* **2002**, *21*, 1136-1145.
- [113] A. Rodriguez-Delgado, W.R. Mariott, E.Y.-X. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 3490-3497.
- [114] C. Wang, H.-K. Luo, M. van Meurs, L.P. Stubbs, P.-K. Wong, *Organometallics* **2008**, *27*, 2908-2910.
- [115] Bei der hier vorgestellten Versuchsreihe handelt es sich um ein erstes „Screening“ der katalytischen Eigenschaften der verwendeten Komplexe in der MMA-Polymerisation. Mehrfachbestimmungen wurden aufgrund des relativ hohen Messaufwandes in Anbetracht der niedrigen erzielten Aktivitäten nicht durchgeführt. Da somit keine quantitativen Angaben zu Standardabweichungen der einzelnen Messwerte gemacht werden können, sind die Ergebnisse mit der nötigen Vorsicht zu diskutieren und können nur dazu dienen, grobe Tendenzen zu erkennen und die Katalysatoraktivität bzgl. deren Größenordnung abzuschätzen.
- [116] B. Lian, C.W. Lehmann, C. Navarro, J.F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 2466-2472.
- [117] (a) P.A. Cameron, V. Gibson, A.J. Graham, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4329-4335; (b) H. Frauenrath, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules* **2001**, *34*, 14-19.
- [118] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2092.
- [119] E. Kirilov, C.W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2004**, *23*, 2768-2777.
- [120] S. Feng, G.R. Roof, *Organometallics* **2002**, *21*, 832-839.
- [121] M.D. Fryzuk, P.B. Duval, S.S.S.H. Mao, M.J. Zaworotko, L.R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2478-2487.
- [122] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **2005**.
- [123] Bei der hier vorgestellten Versuchsreihe handelt es sich ebenfalls um ein erstes „Screening“ der katalytischen Eigenschaften der verwendeten Komplexe in der Ethenpolymerisation. Mehrfachbestimmungen wurden aufgrund des relativ hohen Messaufwandes in Anbetracht der niedrigen erzielten Aktivitäten nicht durchgeführt. Da somit keine quantitativen Angaben zu Standardabweichungen der

einzelnen Messwerte gemacht werden können, sind die Ergebnisse mit der nötigen Vorsicht zu diskutieren und können nur dazu dienen, grobe Tendenzen zu erkennen und die Katalysatoraktivität bzgl. deren Größenordnung abzuschätzen. Stichprobenartige Wiederholungen einzelner Messungen deuten aber eine gute Reproduzierbarkeit an.

[124] Die Polymerisationsversuche wurden ähnlich durchgeführt wie sie von B. Neuwald im Rahmen seiner Diplomarbeit etabliert worden sind, Marburg, **2008**.

[125] (a) P.-J. Sinnema, K. Liekelema, O.K.B. Staal, B. Hessen, J.H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 143-153; (b) Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958-5963.

[126] VAN-DER-WAALS-Volumina klassischer Perfluorarylborane: M.H. Hannant, J.A. Wright, S.J. Lancaster, D.L. Hughes, P.N. Horton, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2006**, 2415-2426.

[127] S.H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 929-942.

[128] F.-J. Wu, L.S. Simeral, A.A. Mrse, J.L. Eilertsen, L. Negureanu, Z. Gan, F.R. Fronczek, R.W. Hall, L.G. Butler, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 44-47.

[129] (a) E. Zurek, T.K. Woo, T.K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 361-370; (b) M. Ystenes, J.L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J.A. Stovneng, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3106-3127.

[130] H. Sinn, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27-52.

[131] J. Stellbrink, A. Niu, J. Allgaier, D. Richter, B.W. Koenig, R. Hartmann, G.W. Coates, J.F. Fetters, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4972-4981.

[132] (a) D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.N. Panchenko, A.P. Sobolev, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3845-3854; (b) N.N. Korneev, I.M. Khrapova, A.V. Polonskii, A.V. Kisin, V.S. Kolesov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1390.

[132] D. W. Imhoff, L.S. Simeral, S.A. Sangokoya, J.H. Peel, *Organometallics* **1998**, *17*, 1941-1945.

[133] (a) J.-N. Pédetour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095-1123; (b) S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429-453.

[134] (a) S.S. Reddy, G. Shashidhar, S. Sivaram, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1180-1182; (b) J.-N. Pédetour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 119-125.

[135] I. Kim, R.F. Jordan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 489-491.

[136] T.H. Kim, Y.C. Won, B.Y. Lee, D.M. Shin, Y.K. Chung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1522-1529.

[137] T. Shiomura, T. Asanuma, T. Sunaga, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 169-173.

[138] J.-N. Pédetour, H. Cramail, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 81-87.

[139] S. Park, Y. Han, S.K. Kim, J. Lee, H.K. Kim, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4263-4276.

[140] (a) M. Bochmann, S.J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715-1718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1634-1637; (b) D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 558-567; für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Studien zu kationischen Intermediaten der MAO-Aktivierung siehe auch: (c) O.Y. Lyakin, K.P. Bryliakov, N.V. Semikolenova, A.Y. Lebedev, A.Z. Voskoboynikov, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, *Organometallics* **2007**, *26*, 1536-1540.

[141] W. Kaminsky, C. Strübel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 191-200.

[142] Aktivierung von Benzylverbindungen: (a) A. Ioku, T. Shiono, T. Ikeda, *Appl. Catal., A* **2002**, *226*, 15-22; Aktivierung von Benzyl- und Neosilylverbindungen: J. Maaranen, J. Hoikka, S. Rautio, *WO 2004/085499 A2*, **2004**.

[143] Aktivierung von Benzylverbindungen: (a) M. Lin, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 62-73; (b) A. Ishii, T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13566-13567. Aktivierung von Neosilylverbindungen: (c) G. Xu, *Macromolecules* **1998**, *31*, 586-591; (d) R.G. Howe, C.S. Tredget, S.C. Lawrence, S. Subongkoj, A.R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2006**, 223-225.

[144] M. Bochmann macht in seinem aktuellen Review die Aussage, dass Neosilyl-Derivate generell in der Polymerisationskatalyse unreaktiv sind.<sup>[72]</sup> Obwohl die Reaktivität in einigen Fällen aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Neosilylgruppe eingeschränkt ist, kann dieser Aussage mit Verweis auf andere Literaturstellen<sup>[142c,142d,143c,143d]</sup> nicht uneingeschränkt zugestimmt werden.

[145] M. Bochmann, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 9-22.

[146] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357-372.

[147] R.U. Kirss, W.G. Feighexy, D.C. Gordon, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *228*, 103-108.

[148] P.-J. Sinnema, K. Liekelama, O.K.B. Staal, B. Hessen, J.H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 143-153.

[149] C.L. Beswick, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10358-10370.

[150] E.E.C.G. Gielens, J.Y. Tiesnitsch, B. Hessen, J.H. Teuben, *Organometallics* **1998**, *17*, 1652-1654.

[151] P.A. Wilson, M.H. Hannant, J.A. Wright, R.D. Cannon, M. Bochmann, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 100-110.

- [152] F. Song, R.D. Cannon, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2004**, 542-543.
- [153] D.E. Babushkin, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 452-453.
- [154] J.-M. Ducere, Luigi Cavallo, *Organometallics* **2006**, *25*, 1431-1433.
- [155] D. Sorokin, *Dissertation*, Marburg, **2006**.
- [156] F. Sauriol, J.F. Sonnenberg, S.J. Chadder, A.F. Dunlop-Briere, M.C. Baird, P.H.M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13357-13370.
- [157] A.N. Panin, T.A. Sukhova, N.M. Bravaya, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1901-1914.
- [158] (a) K.P. Bryliakov, E.P. Talsi, N.V. Semikolenov, V.A. Zakharov, J. Brand, C. Alonso-Moreno, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 859-868; (b) S.M. Baldwin, J.E. Bercaw, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13969-13971.
- [159] (a) A.D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436; (b) A.D. Horton, J. de With, A.J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672-2674.
- [160] L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T.J. Marks, *Organometallics* **1995**, *14*, 3135-3137.
- [161] (a) Review über "Koordinative Kettentransfer-Polymerisation": R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764-2773; (b) Heterobimetallische Ti/Al-Komplexe: P.M. Gurubasavaraj, K. Nomura, *Organometallics* **2010**, *29*, 3500-3506.
- [162] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 933-946.
- [163] P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 793-799.
- [164] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *Organometallics* **1989**, *8*, 476-482.
- [165] Ti, Zr: (a) J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112-5114; Hf: (b) T.R. Boussie, G.M. Diamond, C. Goh, K.A. Hall, A.M. LaPointe, M.K. Leclerc, V. Murphy, J.A.W. Shoemaker, H. Turner, R.K. Rosen, J.C. Stevens, F. Alfano, V. Busico, R. Cipullo, G. Talarico, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3356-3361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3278-3283.
- [166] H.A. Skinner, J.A. Connor, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 79-88.
- [167] beispielhaft kann die steigende thermische Stabilität in der Reihe  $[C_5H_5ZrMe_3] < [C_5Me_5ZrMe_3] < [(C_5H_5)_2ZrMe_2]$  aufgeführt werden: (a) P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 793-799; (b) P.M. Gurubasavaraj, H.W. Roesky, B. Nekoueishahraki, A. Pal, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5324-5331.
- [168] (a) U.G. Joungh, T.H. Kim, D.J. Joe, B.Y. Lee, D.M. Shin, Y.K. Chung, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1587-1594; (b) M. González-Maupoe, T. Cuenca, L.M. Frutos, O. Castaño, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 147-161.
- [169] G. Luft, M. Dorn, *Angew. Macromol. Chem.* **1991**, *188*, 177.
- [170] G. Naberfeld, *Dissertation*, Mülheim, **2000**.
- [171] R. Quijada, J. Dupont, M.S.L. Miranda, R.B. Scipioni, G.B. Galland, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3991-4000.
- [172] D.W. Stephan, F. Guerin, R. Spence, L. Koch, X. Gao, S.J. Brown, J.W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046-2048.
- [173] Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649-3657.
- [174] L.J. Irwin, J.H. Reibenspies, S.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16716-16717.
- [175] L. Duda, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1153-1162.
- [176] R.D. Kohn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilge, *Chem. Commun.* **2000**, 1927-1928.
- [177] M.M. Khusniyarov, *Dissertation*, Marburg, **2006**.
- [178] V.V. Kotov, E.V. Avtomonov, J. Sundermeyer, E. Aitola, T. Repo, D.A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 21-28.
- [179] R. Hoff, R.T. Mathers, *Handbook of Transitionmetal Polymerization Catalysts*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2010**.
- [180] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1346.
- [181] L. Truflandier, C.J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947.
- [182] M.C. Murray, M.C. Baird, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1012-1018.
- [183] M. Chanda, S.K. Roy, *Plastics Technology Handbook*, 3. Edition, CRC Press, Boca Raton, **1998**.
- [184] A. Kumar, R.K. Gupta, *Fundamentals of Polymer Engineering*, 2. Edition, CRC Press, Boca Raton, **2003**.
- [185] H. Saechtling, *Kunststoff Taschenbuch*, 23. Ausgabe, Hanser-Verlag, München, **1986**.
- [186] B. Pefia, J. A. Delgado, E. Perez, A. Bello, *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 89-95.
- [187] J. Nentwig, *Kunststoff-Folien*, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2006**.

- [188] "chain-walking" siehe z. B.: M. van Meurs, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S.A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9913-9923
- [189] C. Pellecchia, D. Pappalardo, G.J. Grueter, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4491-4493.
- [190] (a) P.J. W. Deckers, B. Hessen, J.H. Teuben, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2584-2587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2516-2519; (b) E. Otten, A.A. Batinas, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5298-5312.
- [191] T. de Bruin, P. Raybaud, H. Toulhoat, *Organometallics* **2008**, *27*, 4864-4872.
- [192] J. Huang, T. Wu, Y. Qian, *Chem. Commun.* **2003**, 2816-2817.
- [193] selektive Tetramerisierung von Ethen mit chrombasierten, dinuklearen Komplexen, siehe: S. Peitz, B.R. Aluri, N. Peulecke, B.H. Müller, A. Wöhl, W. Müller, M.H. Al-Hazmi, F.M. Mosa, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7670-7676.
- [194] J.A. Suttil, D.S. McGuinness, S.J. Evans, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5278-5285.
- [195] H. Hagena, W.P. Kretschmer, F.R. van Buren, B. Hessen, D.A. van Oeffelen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 237-247.
- [196] Reviews: (a) J.T. Dixon, M.J. Green, F.M. Hess, D.H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3641-3668; (b) D.S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2010**, DOI: 10.1021/cr100217q.
- [197] (a) D. Pappalardo, M. Mazzeo, P. Montefusco, C. Tedesco, C. Pellecchia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1292-1298; (b) M. Bruce, V.C. Gibson, C. Redshaw, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 2523-2524; (c) P.A. Cameron, V.C. Gibson, C. Redshaw, J.A. Segal, M.D. Bruce, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* **1999**, 1883-1884; (d) A.V. Korolev, E. Ihara, I.A. Guzei, V.G. Young, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8291-8309; (e) M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125-8126; (f) D. Pappalardo, C. Tedesco, C. Pellecchia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 621-628; (g) S. Dagorne, I. A. Guzei, M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274-289; (h) M.P. Coles, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125-8126; (i) D. Pappalardo, C. Pellecchia, G. Milano, M. Mella, *Organometallics* **2009**, *28*, 2554-2562; (j) M.P. Shaver, L.E.N. Allan, V.C. Gibson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2252-2257; (k) P.H.M. Budzelaar, G. Talarico, *Struct. Bonding* **2003**, *105*, 141-165.
- [198] R.G. Cavell, K. Aparna, R.P.K. Babu, Q. Wang, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 137-143.
- [199] D.W. Stephan, J.C. Stewart, F. Guérin, R.E.v.H. Spence, W. Xu, D.G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 1116-1118.
- [200] C. Beddie, E. Hollink, P. Wei, J. Gauld, D.W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240-5251.
- [201] L. Wang, P.Y. Zhang, S. Jiang, L.X. Feng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 3186-3189.
- [202] A. Kumar, R.K. Gupta, *Fundamentals of Polymer Engineering*, 2. Edition, CRC Press, Boca Raton, **2003**.

# Kapitel 10: Olefin-Hydroaminierung

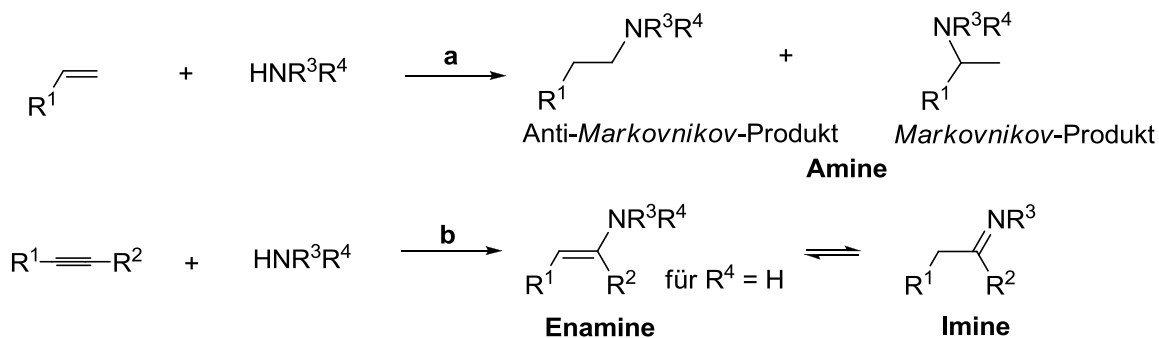
---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Grundlagen der Hydroaminierung .....</b>	<b>452</b>
1.1	Komplexe der 4. Gruppe in der Hydroaminierung .....	454
1.2	CGCs in der Hydroaminierung .....	457
1.3	Postulierte Reaktionsmechanismen .....	458
<b>2</b>	<b>CpPN-Komplexe der 4. Gruppe in der intramolekularen Hydroaminierung ...</b>	<b>461</b>
2.1	Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin .....	462
2.1.1	Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität vom Metall.....	462
2.1.2	Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität von den Coliganden am Metallzentrum .....	463
2.1.3	Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität von der Ladung des Komplexfragments .....	466
2.1.4	Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität vom Ligandenregime .....	467
2.2	Zyklisierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin.....	469
2.3	Versuch der Zyklisierung von Pent-4-enamin und <i>N</i> -Methyl-2,2-Dimethylpent-4-enamin.....	470
2.4	Diskussion des Mechanismus.....	470
2.5	Vergleich mit literaturbekannten Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe .....	472
<b>3</b>	<b>CpPN-Komplexe des Magnesiums in der intramolekularen Hydroaminierung .....</b>	<b>473</b>
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>478</b>
<b>5</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>479</b>

1

Die als Hydroaminierung bezeichnete direkte Addition von Ammoniak oder Aminen an C-C-Mehrfachbindungen stellt sowohl aus synthetischer als auch industrieller Sicht eine äußerst erstrebenswerte Synthesemethode dar. In den letzten Jahren wurden weltweit große Anstrengungen unternommen, effektive Hydroaminierungsverfahren zu entwickeln, da im Vergleich zur formal analogen Addition von Alkoholen oder Wasser an Alkene und Alkine die Hydroaminierung nicht zu den Standardreaktionen der organischen Synthesechemie gehört. Die bisher angewandten klassischen Methoden der Aminsynthese<sup>[1]</sup> haben gemeinsam, dass die verwendeten Edukte bereits relativ hoch veredelt und somit meist sehr teuer sind. Im Vergleich dazu stellt die Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen mit einer theoretischen Atomökonomie von 100% ein höchst effizientes und elegantes Verfahren dar.<sup>[2]</sup> Ausgehend von einfachen, in großen Mengen verfügbaren Startmaterialien bietet diese Methode einen direkten Zugang zu primären, sekundären und tertiären Aminen (Schema 1, **a**), sowie Enaminen und Iminen (Schema 1, **b**), die für eine Vielzahl von industriellen Anwendungen in sehr großen Mengen benötigt werden.



**Schema 1:** Hydroaminierung von Alkenen **(a)** und Alkinen **(b)**.

Als Beispiele seien hier die Weiterverarbeitung der Amine zu Pharmaka, Pflanzenschutzmitteln, Farb- und Kunststoffen sowie ihr Einsatz als Hilfsmittel in der Textil-, Gummi- und Papierindustrie genannt.<sup>[3]</sup> Nach industriellen Gesichtspunkten sind Alkene die weitaus günstigeren Edukte für Hydroaminierungen. Allerdings gibt es für Alkene bis zum heutigen Zeitpunkt kein allgemein anwendbares Verfahren, während in der Hydroaminierung von Alkinen in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt worden sind.<sup>[4]</sup> Aus thermodynamischer Sicht verlaufen Hydroaminierungen i. d. R. schwach exotherm bis nahezu thermoneutral, wobei Reaktionen mit Alkinen im Allgemeinen eine positivere Wärmetönung besitzen.<sup>[5,6]</sup> Trotz der negativen Reaktionsenthalpie ist die direkte Addition von Aminen an C-C-Mehrfachbindungen mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden, welche durch die elektrostatische Repulsion des „lone-pairs“ am Stickstoff mit der elektronenreichen Mehrfachbindung bei Annäherung des Amins hervorgerufen wird. Eine Überwindung dieser Energiebarriere durch Erhöhung der Reaktionstemperatur ist jedoch, aufgrund der negativen Reaktionsentropie der Hydroaminierungsreaktion, nicht möglich. Eine thermisch induzierte [2+2]-Cycloaddition ist aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen  $\pi(\text{C}=\text{C})$ - und  $\sigma(\text{N}-\text{H})$ -Bindung sowie aus orbitalsymmetrischen Gründen keine Option. Eine Absenkung der



Aktivierungsenergie kann durch die Verwendung geeigneter Katalysatoren erreicht werden.<sup>[7]</sup> Daher hat es bereits viele Anstrengungen gegeben, geeignete Katalysatorsysteme für diese Reaktion zu entwickeln. Den entscheidenden Schritt in der Katalyse der Hydroaminierung stellt die C-N-Bindungsknüpfung dar, die je nach eingesetztem Katalysatorsystem über unterschiedliche Reaktionspfade laufen kann. Alle entwickelten Katalyseverfahren basieren vom Prinzip auf der Aktivierung eines Eduktbausteins (Amin oder Alken), in deren Folge die Aktivierungsbarriere für die Umsetzung mit dem jeweils anderen Edukt reduziert wird. Folgende Reaktionen können prinzipiell für die Aminaktivierung verwendet werden: 1) Protolyse (Alkalimetallbasen,<sup>[8]</sup> Aluminium-,<sup>[9]</sup> Lanthanoid-,<sup>[10]</sup> Actinoid-<sup>[11]</sup> oder frühe Übergangsmetall-Komplexe (3 bis 5. Gruppe)<sup>[12,13]</sup> oder 2) Oxidative NH-Addition (späte Übergangsmetalle wie z.B. Ir(I)-Komplexe).<sup>[14]</sup> Für die Aktivierung des Olefins stehen hingegen folgende Möglichkeiten zur Verfügung: 1) LEWIS-Säure-Katalyse<sup>[15]</sup> (Hg(II)-,<sup>[16]</sup> Tl(III)-,<sup>[17]</sup> In(III)-,<sup>[18]</sup> Al(III),<sup>[15a]</sup> Fe(III)-,<sup>[19]</sup> Cu(II)-,<sup>[20]</sup> Bi(III)-,<sup>[15a]</sup> Zn(II)-Komplexe);<sup>[21]</sup> 2) Protonierung (saure, heterogene Katalysatoren wie Zeolithe<sup>[22]</sup> oder homogene Säurekatalyse);<sup>[23]</sup> 3)  $\pi$ -Komplexierung an ein Übergangsmetall (Pd(II)-<sup>[24]</sup> Rh(I)-,<sup>[25]</sup> Au(I)-Komplexe).<sup>[26]</sup> Nach der Aktivierung können für die Bildung der C-N-Bindungen folgende Reaktionen in Betracht gezogen werden: 1) Olefininsertion in die M-N-Bindung (Lanthanoid- und Actinoid-Komplexe, Alkalimetallamide); 2) Reduktive C-N-Eliminierung (späte Übergangsmetalle); 3) Intermolekulare Addition desamins (späte Übergangsmetalle) oder 4) formale [2+2] Cycloaddition (frühe Übergangsmetalle).

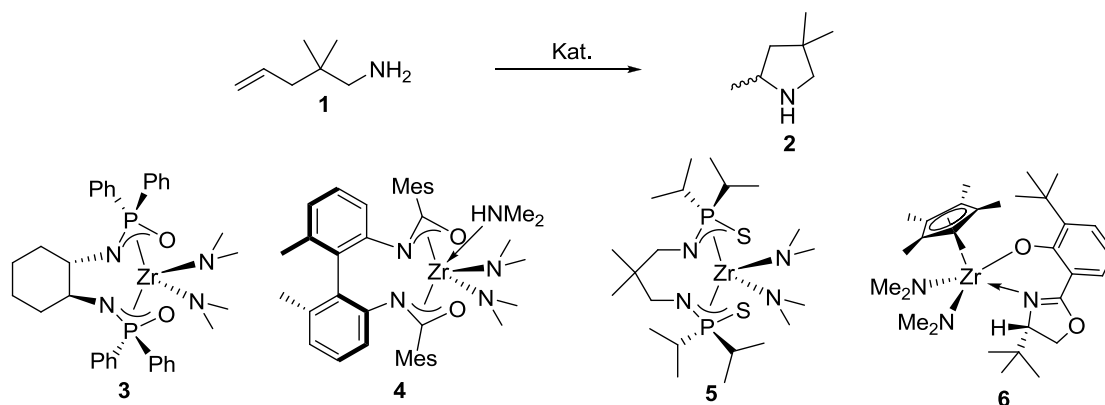
Auf Basis der mechanistischen Vielfalt möglicher Aktivierungs- und C-N-Knüpfungsreaktionen lässt sich gut verstehen, dass eine breite Palette von Katalysatorsystemen für die Hydroaminierung von Olefinen existiert. Zahlreiche Übersichtsartikel über die Anwendung verschiedener Katalysatorsysteme in der Hydroaminierung<sup>[27]</sup> und deren enantioselektive Varianten<sup>[28]</sup> wurden in der Literatur beschrieben. Ein entscheidender Nachteil nahezu aller eingesetzten Katalysatorsysteme ist deren limitierte Anwendbarkeit auf bestimmte Substrattypen (z. B. Styrol, terminale Alkine oder aromatische Amine etc.) oder die Einschränkung des Substratspektrums auf entropisch begünstigte intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen. Bis jetzt ist es nicht gelungen, ein Katalysatorsystem zu finden, das in einer Vielzahl der gewünschten Eigenschaften wie Substratbreite, Toleranz funktioneller Gruppen, Aktivität, Robustheit, geringe Kosten, etc. zu überzeugen vermag. Ein sehr schnell wachsendes und höchst aussichtsreiches Forschungsgebiet sind Hydroaminierungskatalysatoren auf Basis der 4. Gruppe. Diese sind im Gegensatz zu späten Übergangsmetall-Komplexen toxikologisch unbedenklich und relativ billig. Gegenüber Seltenerdmetallkatalysatoren bieten sie den Vorteil einer höheren thermischen Stabilität, einer einfacheren Handhabbarkeit sowie einer größeren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.

## 1.1 Komplexe der 4. Gruppe in der Hydroaminierung

Die Pionierarbeiten auf diesem Forschungsgebiet wurden 1992 beinahe zeitgleich von den Arbeitsgruppen um BERGMAN<sup>[29]</sup> und LIVINGHOUSE<sup>[30]</sup> durchgeführt. Erstere beschrieben ein katalytisches Verfahren zur intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen und Allenen unter Verwendung von Zirconocenbisamiden ( $[(C_5H_5)_2Zr(NHR)_2]$ ), während letztere ein titankatalysiertes Verfahren ( $[(C_5H_5)_2TiCl_3]$ ) zur intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkinen präsentierten. In Anlehnung an diese Arbeiten wurde dieses Themengebiet von verschiedenen Arbeitsgruppen weiterentwickelt. Der Fokus lag dabei zunächst auf der Entwicklung effektiverer Titan-Katalysatoren, da sich zeigte, dass diese für inter- und intramolekulare Alkin- und Allen-Hydroaminierungsreaktionen i. d. R. höhere Aktivitäten und eine größere Substratbreite aufweisen.<sup>[27c]</sup> 1999 beschrieben DOYE und Mitarbeiter<sup>[31]</sup> die  $[(C_5H_5)_2TiMe_2]$ -katalysierte Addition einer Vielzahl primärer Aryl- und Alkylamine an symmetrisch und asymmetrisch substituierte Alkine, wobei die Addition an asymmetrisch substituierte Alkine hochregioselektiv zur Bildung der *anti*-MARKOVNIKOV-Produkte führte. Des Weiteren gelang ihnen erstmals die intermolekulare Hydroaminierung von terminalen Alkinen. Durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Metallocen-Derivate wie  $[Cp^*_2TiMe_2]$ <sup>[32]</sup> und  $[Ind_2TiMe_2]$ <sup>[33]</sup> konnte die Anwendungsbreite der titankatalysierten Hydroaminierung auf sterisch weniger gehinderte Amine erweitert werden. Die Gruppe um BELLER<sup>[34]</sup> verwendete Titanacyclopropen-Komplexe des Typs  $[Cp_2Ti(\eta^2-Me_3SiC\equiv CR)]$  (mit  $R = Ph$  oder  $SiMe_3$ ), die sich insbesondere für die *anti*-MARKOVNIKOV-selektive intermolekulare Hydroaminierung von terminalen Alkinen etablierten. 2003 wurden von BELLER<sup>[35]</sup> (Diaryloxo-Titanamide) und von SCHAFER<sup>[36]</sup> (Bis(amidato)-Titanamide) erstmalig nicht Cp-basierte Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe vorgestellt, die sich durch beachtliche Substratbreite, Regioselektivität und Aktivität auszeichneten. Die Entwicklungen in der Katalyse von inter- und intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen von Alkinen und Allenen unter Verwendung von Metallen der 4. Gruppe wurden in Übersichtsartikeln zusammengefasst.<sup>[37]</sup>

2004 wurde von den Gruppen um SCOTT<sup>[38]</sup> und HULTZSCH<sup>[39]</sup> erstmalig kationische Komplexe der 4. Gruppe in der Zyklisierung sekundärer Aminoalkene eingesetzt. Während der von SCOTT und Mitarbeitern eingesetzte Zirkonium-Komplex mit chiralem Aminophenol-Liganden zu sehr hohen Enantioselektivitäten führte (82% ee, Zyklisierung von 1-(*N*-methylamino)-2,2-dimethylhex-5-en), zeigten die von HULTZSCH und Mitarbeitern eingesetzten kationischen Titanocen- und Zirconocen-Komplexe  $[Cp_2MMe]^+$  ( $M = Ti, Zr$ ) Aktivitäten in der Größenordnung der isovalenzelektronischen Lanthanoid-Katalysatoren (TOF-Werte  $> 50\ h^{-1}$ , Substrat: *N*-Methylpent-4-enamin, Kat.  $[(C_5H_5)_2ZrMe_2]/BCF$ ). 2005 machten SCHAFER und Mitarbeiter die bahnbrechende Entdeckung, dass homoleptische Titanamide wie  $[Ti(NMe_2)_4]$  oder  $[Ti(NEt)_4]$ <sup>[40]</sup> dazu befähigt sind geminal disubstituierte primäre Aminoalkene zu zyklisieren. Für die Umsetzung des Standardsubstrats<sup>[41]</sup> 2,2-Dimethylpent-4-enamin **1** zu 2,2,4-Trimethylpyrrolidin **2** (Abbildung 1) wurde nach 24-stündigem Erhitzen bei 110°C ein 32%iger Umsatz festgestellt (Tabelle 1). Das stärker THORPE-INGOLD-aktivierte<sup>[42]</sup> Substrat 2,2-Diphenylpent-4-enamin war unter den gleichen Bedingungen nach 24 h nahezu quantitativ umgesetzt (92%). Die Erkenntnis, dass neutrale Titan-Komplexe dazu in der Lage sind terminale Aminoalkene zu zyklisieren, führte zu

forcierten Forschungsbemühungen in der Entwicklung neuer neutraler Alken-Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe.<sup>[43]</sup> BERGMAN und Mitarbeiter<sup>[44]</sup> setzten mit dem chiralen Bis(oxophosphonamido)-Katalysator **3** erstmals einen neutralen Komplex der 4. Gruppe in der enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen ein. Bei einer im Vergleich zu  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$  deutlich erhöhten Aktivität (siehe Tabelle 1) wurden mit diesem Katalysator ee-Werte von 80% erhalten. Die von SCHAFER und Mitarbeitern entwickelten chiralen Hydroaminierungskatalysatoren auf Basis axial chiraler Bis(amidato)-Liganden **4** zeigten nicht nur exzellente Aktivitäten, sondern auch einzigartige ee-Werte (bis zu 93%; siehe Tabelle 1).<sup>[45]</sup> Ebenfalls hohe Aktivitäten wurden mit dem (Bis(thiophosphonamido))-Komplex **5** erreicht (siehe Tabelle 1).<sup>[46]</sup> Dieser Katalysator war der erste, welcher neben  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ <sup>[47]</sup> die Zyklisierung nicht THORPE-INGOLD-aktivierter Substrate wie z. B. Pent-4-enamin ermöglichte (120°C, 10 mol% Kat., 41 h, 89% Umsatz; vgl. mit  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ : 5 mol% Kat., 150°C, 28 h, 25% Umsatz). Wie aus Abbildung 1 hervorgeht nimmt die Klasse der Bis(heteroallyl)-Verbindungen einen besonders wichtigen Stellenwert unter den Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe ein.<sup>[48]</sup>



**Abbildung 1:** Eine Auswahl hochaktiver Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe.<sup>[44,45,46,48]</sup>

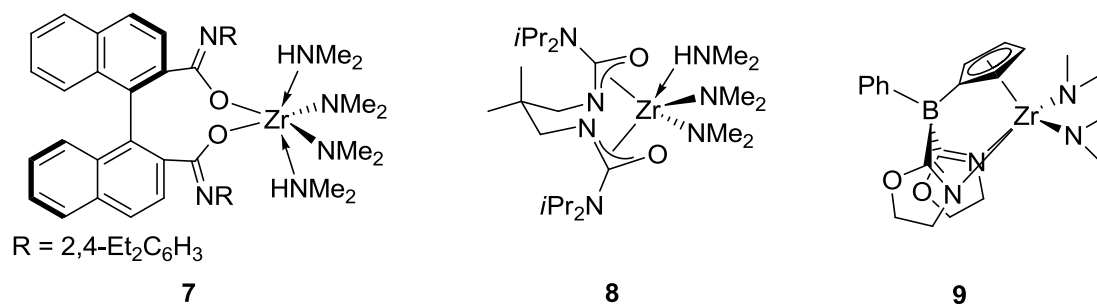
**Tabelle 1:** Aktivitäten einiger Katalysatoren der 4. Gruppe in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin.<sup>[44,45,46,48]</sup>

Katalysator	mol%	t / h	T / °C	Umsatz <sup>1</sup> / %	ee / %
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$	5	24	110	32 <sup>2</sup>	/
<b>3</b>	10	48	115	91	80
<b>4</b>	10	3	110	80	93
<b>5</b>	10	12	120	94 <sup>2</sup>	/
<b>6</b>	10	0.8	110	> 95	51

<sup>1</sup> = Die Umsätze wurden, falls nicht anders erwähnt, via <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt (Bestimmung der Ausbeute über das Integralverhältnis im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bezogen auf einen zugesetzten internen Standard); <sup>2</sup> = isolierte Ausbeuten.

Bei der intramolekularen Alken-Hydroaminierung wurde die generelle Tendenz gefunden, dass invers zum beobachteten Reaktivitätsmuster bei der katalytischen Hydroaminierung von Alkinen, Zirkonium-Komplexe höhere Aktivitäten als die entsprechenden Titan-Komplexe aufweisen.<sup>[27c,49]</sup> In einer die Metalle der 4. Gruppe vergleichenden Studie wurden die entsprechenden Metallhalogenide zusammen mit 0.8 eq LDA (Lithiumdiisopropylamid) für die Zyklisierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin verwendet.<sup>[50]</sup> Dabei zeigte sich eine

deutliche Zunahme der Aktivität in der Reihe  $\text{Ti} < \text{Hf} < \text{Zr}$  (20 mol%, 120°C, 18 h, Umsätze: 37 < 59 < 87%). Generell ist die zirkoniumkatalysierte intramolekulare Alken-Hydroaminierung auch durch eine sehr große Substratbreite gekennzeichnet.<sup>[51]</sup> Bezüglich der Geschwindigkeit der Katalyse setzten GOTT *et al.* 2008 neue Maßstäbe, als sie mit dem Halbsandwich-Komplex **6** bei einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% und einer Temperatur von 110°C den nahezu vollständigen Umsatz des Substrates 2,2-Dimethylpent-4-enamin **1** in weniger als 1 h erreichten.<sup>[52]</sup> Aktuelle Publikationen zeigen, dass das Ende der Entwicklung von Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe noch nicht in Sichtweite ist. Bisherige Einschränkungen der durch Metalle der 4. Gruppe katalysierten Hydroaminierung lagen in der Notwendigkeit hoher Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen ( $\geq 5$  mol%,  $\geq 100^\circ\text{C}$ ) und schlossen i. d. R. eine Reaktivität gegenüber sekundären oder nicht-THORPE-INGOLD-aktivierten Substraten aus.<sup>[53]</sup> Der  $\kappa^1(\text{O}):\kappa^1(\text{O})$ -Binaphtalendicarboxamid-Zirkonium-Komplex **7** vereint nahezu alle Vorteile eines optimalen Hydroaminierungskatalysators: 1) hohe Aktivität und Substratbreite (z. B. Zyklisierung von Pent-4-enamin: 100°C, 7 h, Umsatz > 95%); 2) hohe Selektivität (z. B. zyklisierende Hydroaminierung von Aminoheptenen);<sup>[54]</sup> 3) Niedrige Katalysatorkonzentrationen und milde Reaktionsbedingungen (Katalysatorkonzentrationen  $\geq 0.5$  mol%,  $T \geq 70^\circ\text{C}$ ).<sup>[55]</sup>



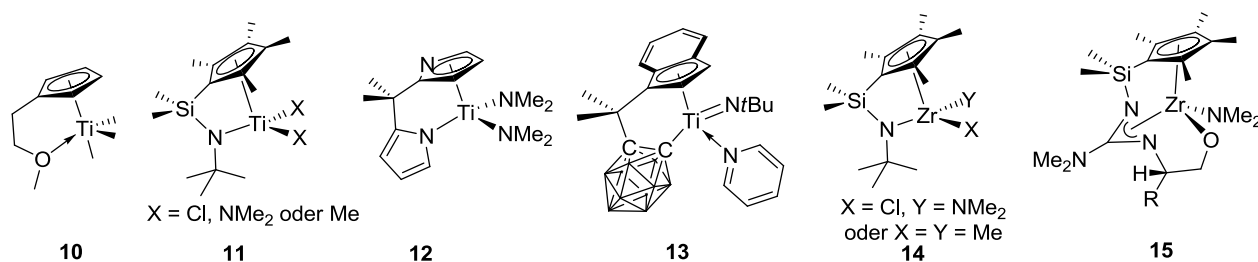
**Abbildung 2:** Hydroaminierungskatalysatoren der neuesten Generation.

Der Bis(ureato)-Zirkonium-Komplex **8** hebt sich vor allem durch eine noch größere Substratbreite als die bisher beschriebenen Zirkonium-Komplexe hervor und ist in der Lage neben primären Aminoalkenen ohne geminale Disubstitution auch sekundäre Aminoalkene, Aminoheptene sowie interne Aminoalkene mit guten Aktivitäten zu zyklisieren.<sup>[56]</sup> Ein sehr effektiver Katalysator, im Speziellen für die intramolekulare Hydroaminierung von sekundären Aminoalkenen, wurde kürzlich von HU *et al.* vorgestellt und basiert auf einem Imidazolone-Liganden.<sup>[57]</sup> Mit dem Komplex **9** wurde schließlich erstmalig ein Zirkonium-Komplex beschrieben, der in der Lage ist Aminoalkene bei RT zu zyklisieren (2,2-Dimethylpent-4-enamin, 11 h, 10 mol%, 85% Umsatz).<sup>[58]</sup>

Die katalytische Alken-Hydroaminierung unter Verwendung von Komplexen der 4. Gruppe hat heute einen Status erreicht, dass intramolekulare Varianten mit anspruchsvollen und variabel aufgebauten Substraten, unter relativ milden Bedingungen, hochemantioselektiv und mit guten Aktivitäten durchgeführt werden können. Dennoch bleiben noch einige ungelöste Problemstellungen. Z. B. ist es bis heute nicht gelungen ein Katalysatorsystem zu entwickeln, welches mit guten Aktivitäten und hoher Substratbreite die Katalyse intermolekularer Hydroaminierungen von nichtaktivierten Alkenen ermöglicht.<sup>[59]</sup>

## 1.2 CGCs in der Hydroaminierung

Die grundlegende Idee CGCs als Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen einzusetzen, geht auf die Anwendung von Seltenerdmetall-Komplexen in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen und Aminoalkinen zurück. Lanthanocene gehören zu den aktivsten Hydroaminierungs-Katalysatorsystemen, wobei sich der generelle Trend zeigt, dass die Katalysatoraktivität mit der Zugänglichkeit und der Elektrophilie des betreffenden Metallzentrums korreliert.<sup>[27c]</sup> Aus diesem Grund war es naheliegend anstelle von Lanthanocen-Derivaten,<sup>[60]</sup> entsprechende CGCs als Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen einzusetzen, welche sich durch eine offene Koordinationssphäre und eine hohe LEWIS-Acidität auszeichnen. In mehreren experimentellen Studien mit CGCs von Seltenerdmetallen auf Basis klassischer CpSiN-Liganden wurden schließlich deutlich höhere Aktivitäten in intramolekularen Hydroaminierungsreaktionen erreicht als mit Lanthanocen-Derivaten.<sup>[61]</sup> Auch bei der durch Metalle der 4. Gruppe katalysierten Hydroaminierung wurde in einigen Beispielen über ein Ansteigen der katalytischen Aktivität der eingesetzten Komplexe mit wachsender LEWIS-Acidität des Metallzentrums berichtet.<sup>[49a,46b,56,62]</sup> Der Einsatz von CGCs der 4. Gruppe für die Katalyse von Hydroaminierungsreaktionen war somit eine plausible Weiterentwicklung.



**Abbildung 3:** In der Literatur für die Katalyse von Hydroaminierungsreaktionen eingesetzte, verlinkte Chelatsysteme der 4. Gruppe.

Die Anwendung verlinkter Chelatsysteme in Hydroaminierungsreaktionen war zunächst auf die Katalyse von Alkin-Hydroaminierungen beschränkt. Dabei wurde z. B. für den Komplex **10** mit verlinkter Methylether-Funktion,<sup>[63]</sup> sowie für dessen Indenyl- (Austausch der Cp-Einheit) und Dimethylamino-Derivate (Austausch der Verlinkung OMe gegen NMe<sub>2</sub>) deutlich höhere Aktivitäten beschrieben als für die Referenzverbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiMe<sub>3</sub>]. Der CGC **11** mit klassischen CpSiN-Ligandmotiv (X = NMe<sub>2</sub>) zeigte vergleichbare Aktivitäten und Regioselektivitäten wie [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)TiMe<sub>3</sub>]. Im Gegensatz zu diesem wurden allerdings bei der intermolekularen Alkin-Hydroaminierung unter Verwendung chiraler Amine keine konkurrierenden Racemisierungsprozesse beobachtet.<sup>[64]</sup> DOYE und Mitarbeiter<sup>[65]</sup> verwendeten katalytische Mengen des CpSiN-Komplexes **11** (X = Cl), um in einem sequentiellen Hydroaminierungs-/Hydrosilylierungsverfahren primäre Amine an interne Alkine zu addieren, um auf diese Weise über ein Eintopfverfahren effizient zu sekundären Aminen zu gelangen. Der „Dipyrollylmethan“-Komplex **12** wurde in der MARKOVNIKOV-selektiven intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen eingesetzt und zeigte zum Teil bereits bei RT hohe Aktivitäten.<sup>[66]</sup> Im Gegensatz dazu wurde unter Einsatz des Komplexes **12** in der versuchten Zyklisierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin nur eine sehr geringe

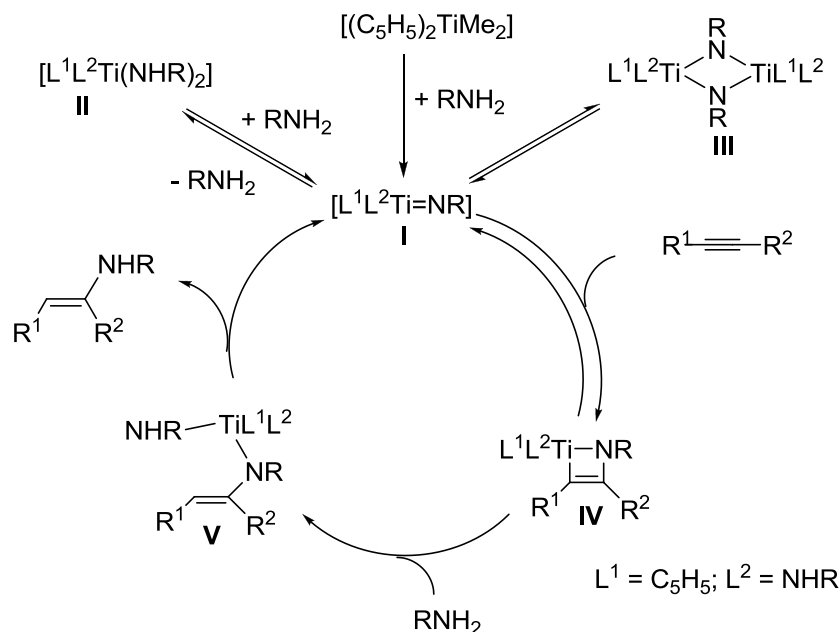
Aktivität gefunden. So wurde nach 24 h bei 100°C nur ein Umsatz von 40% beobachtet.<sup>[67]</sup> Der Komplex **13** war ebenfalls aktiv in der intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen und ermöglichte über die Isolierung einer tetrazyklischen Aza-Zwischenstufe Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten (siehe Kapitel 1.3).<sup>[68]</sup> Die Gruppe um DOYE zeigte 2006, dass Titan-Komplexe mit dem klassischen CpSiN-Ligandensystem auch in der Lage sind THORPE-INGOLD-aktivierte Aminoalken-Substrate wie 2,2-Diphenylpent-4-enamin zu zyklisieren (5 mol% Komplex **11** (X = Me), 105°C, 24 h, Umsatz 74%).<sup>[69]</sup> Entsprechende Komplexe des Zirkoniums **14** wurden von MARKS und Mitarbeitern einem ausführlichen „Screening“ in der intramolekularen Zyklisierung von Aminoalkenen und -alkinen unterzogen.<sup>[70]</sup> Erstaunlicherweise zeigten CpSiN-Zirkonium-Komplexe die Fähigkeit sowohl primäre als auch sekundäre Aminoalkene unter relativ milden Bedingungen zu zyklisieren. Gemischtsubstituierte Komplexe des Typs [(CpSiN)Zr(NR<sub>2</sub>)Cl] (2,2-Dimethylpent-4-enamin, 5 mol% 100°C, TOF = 0.14 h<sup>-1</sup>) waren dabei interessanterweise deutlich aktiver als die entsprechenden Dimethyl-Derivate [(CpSiN)ZrMe<sub>2</sub>] (2,2-Dimethylpent-4-enamin, 5 mol% 100°C, TOF = 0.07 h<sup>-1</sup>). Sehr niedrige Aktivitäten und Enantioselektivitäten wurden beim Einsatz des Cp-Guanidinato-Komplexes **15** erreicht, der zusätzlich noch über eine Ethoxy-Gruppe an das Zirkoniumzentrum gebunden ist (2,2-Diphenylpent-4-enamin, 10 mol%, 130°C, 48 h, > 98% Umsatz, 7% ee).<sup>[71]</sup>

Bei der Beurteilung der Leistungsfähigkeit von CGCs der 4. Gruppe in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen muss nach bisherigem Kenntnisstand festgehalten werden, dass diese, anders als für seltenerdmetallbasierte Hydroaminierungskatalysatoren beobachtet, nicht zu den aktivsten Katalysatorsystemen (siehe Tabelle 1) gehören.

### 1.3 Postulierte Reaktionsmechanismen

Bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der zirconocen- bzw. titanocen-katalysierten intermolekularen Hydroaminierung von Alkinen haben sich vor allem die Arbeitsgruppen von BERGMAN<sup>[29,72]</sup> und DOYE<sup>[31]</sup> verdient gemacht. Der postulierte Katalysezyklus ist in Schema 2 dargestellt.<sup>[73]</sup> Ausgehend von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] wird *via* Alkaneliminierung und anschließender  $\alpha$ -Eliminierung unter irreversibler Methanabspaltung der katalytisch aktive (Amido)(Cyclopentadienyl)(Imido)Titan-Komplex<sup>[13,74]</sup> [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ti(NR)(NHR)] **I** gebildet. Bei diesem Prozess findet ein Cp-/Amido-Ligandaustausch statt.<sup>[75]</sup> Der Komplex **I** steht mit dem Bisamid **II** und einer dimeren Spezies **III** im Gleichgewicht, welche beide üblicherweise inaktiv in der Hydroaminierungsreaktion sind. Der Imido-Komplex **I** reagiert schließlich mit dem Alkin in einer reversiblen [2+2]-Cycloaddition zum Titanaazacyclobuten **IV**, welcher anschließend durch den Angriff eines weiteren Amins, unter Bildung von **V**, geöffnet wird. Bei der abschließenden Abspaltung des Enamins wird die katalytisch aktive Spezies **I** zurückgebildet. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der titanocen-katalysierten Alkin-Hydroaminierung wurde die  $\alpha$ -Eliminierung unter Bildung der Imido-Spezies **I** identifiziert. Der in Schema 2 dargestellte Katalysezyklus liefert eine plausible Erklärung für die Präferenz des Katalysators für sterisch gehinderte Amine sowie die steigende Hydroaminierungsaktivität in der Reihe [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] < [Cp\*<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>] < [Ind<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>].<sup>[13]</sup> Der Einsatz sterisch wenig gehinderter Amine bzw. von Katalysatoren mit weniger überfüllter Koordinationssphäre hat eine für die Katalyse ungünstige Gleichgewichtsverschiebung

zugunsten des Bisamids **II** und des Dimers **III** zur Folge, wodurch die Konzentration der aktiven Spezies reduziert wird. Der in Schema 2 dargestellte Mechanismus wurde auf Basis theoretischer<sup>[72]</sup> und kinetischer Studien<sup>[73]</sup> untermauert. Sowohl die katalytisch aktive Imido-Spezies **I** (als Lösungsmitteladdukt)<sup>[74]</sup> als auch das Cycloadditionsprodukt **IV** wurden als wichtige Zwischenstufen des postulierten Katalysezyklus kristallographisch charakterisiert.<sup>[76]</sup>

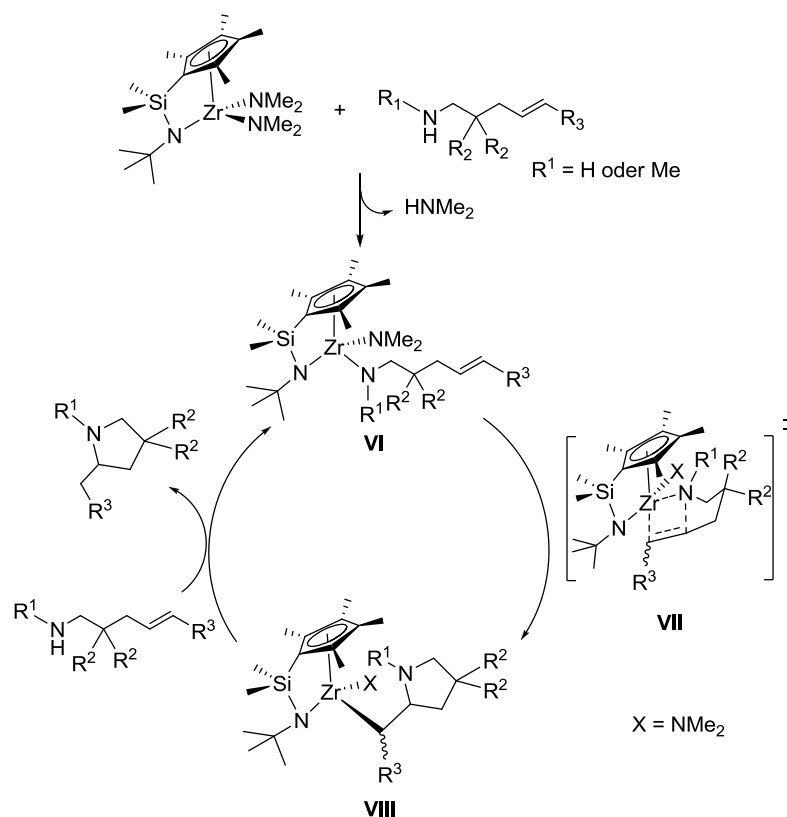


**Schema 2:** Angenommener Mechanismus der durch Metalle der 4. Gruppe vermittelten Hydroaminierung am Beispiel einer intermolekularen Alkin-Hydroaminierung durch  $[(C_5H_5)_2TiMe_2]$ .<sup>[29,31,72]</sup>

Aufgrund eingehender kinetischer Untersuchungen der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen und dem experimentellen Befund, dass die meisten neutralen Komplexe der 4. Gruppe nicht dazu in der Lage sind die intramolekulare Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene zu katalysieren, wird es für wahrscheinlich gehalten, dass bei der Zyklisierung von primären Aminoalkenen ebenfalls i. d. R. eine [2+2]-Cycloaddition an einer Imidospezies vorliegt.<sup>[27c]</sup> Für einige wenige Verbindungen der 4. Gruppe wird allerdings ein verändertes Reaktivitätsmuster gefunden, welches die Hydroaminierung von sekundären Aminoalkenen einschließt<sup>[56,67,70]</sup> oder sogar darauf beschränkt ist (kationische Komplexe).<sup>[38,39]</sup> Dazu gehören unter anderem auch CGCs der 4. Gruppe mit dem CpSiN-Ligandensystem, welche in der Lage sind, die Zyklisierung von primären und sekundären Aminoalkenen mit ähnlichen Geschwindigkeiten zu katalysieren.<sup>[70]</sup> Für diese Komplexklasse wurde auf Basis kinetischer Untersuchungen ein alternativer Mechanismus postuliert, der dem seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierungsmechanismus sehr stark ähnelt. Dieser ist im Schema 3 dargestellt. Der Mechanismus unterscheidet sich von dem in Schema 2 gezeigten dadurch, dass anstelle eines Imido-Komplexes der Amido-Komplex **VI** die katalytisch aktive Spezies darstellt. Die olefinische Doppelbindung wird über einen siebengliedrigen Übergangszustand **VII** in die  $\sigma(Zr-N)$ -Bindung inseriert. Aus der entstandenen Zirkonium-Alkyl-Spezies **VIII** wird dann durch Protolyse unter Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies **VI** das heterozyklische Amin freigesetzt. Ein analoger Katalysezyklus wird auch für die

Hydroaminierung sekundärer Aminoalkene mittels kationischer Komplexe der 4. Gruppe angenommen.<sup>[27c,77]</sup>

SCHAFER und Mitarbeitern gelang vor kurzem die Isolierung des Reaktionsproduktes einer Insertion eines Alkins in eine Zr-N-Einfachbindung, womit der Mechanismus auch erstmalig auf einer isolierten Zwischenstufe aufbaut.<sup>[78]</sup> Ein vergleichbarer Insertionsmechanismus wie für den Katalysezyklus in Schema 3 wird auf Basis von DFT-Rechnungen auch für Olefinisomerisierungsreaktionen an CpSiN-Komplexen des Typs [(CpSiN)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)ZrR] in Betracht gezogen.<sup>[79]</sup>



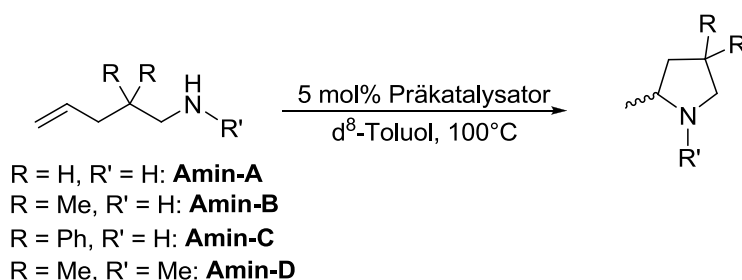
**Schema 3:** Alternativer Mechanismus der intramolekularen Alken-Hydroaminierung katalysiert durch CGCs der 4. Gruppe.<sup>[70]</sup>

Beim Einsatz von Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe sind, mit den in Schema 2 und 3 vorgestellten Katalysezyklen, zwei unterschiedliche Mechanismen zu diskutieren, die je nach eingesetztem Katalysatortyp miteinander konkurrieren können. Eine DFT-Studie von 2008 findet z. B. für zirkonocen-katalysierte intramolekulare Aminoallen-Hydroaminierungen eine leichte Präferenz für den Katalysezyklus über den Cycloadditionsmechanismus, macht aber zugleich die Aussage, dass ein Insertionsmechanismus in Abhängigkeit von Substrat und Katalysatorstruktur über ähnlich hohe Aktivierungsbarrieren verläuft und somit prinzipiell möglich ist.<sup>[80]</sup> Die Arbeitsgruppe um DOYE postuliert auf Basis von DFT-Rechnungen für die [Ind<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>]-katalysierte intramolekulare Zyklisierung von Aminoalkenen einen Mechanismus, der zwar die Bildung einer (Amido)(Imido)-Spezies einschließt, dann aber bevorzugt über einen insertiven Mechanismus des Alkens in die Zirkonium-Amido-Bindung verläuft.<sup>[81]</sup>



## 2 CpPN-Komplexe der 4. Gruppe in der intramolekularen Hydroaminierung

Die dargestellten CpPN-Komplexe der 4. Gruppe wurden in systematischen Hydroaminierungsstudien in der intramolekularen Zyklisierung von Aminoalkenen eingesetzt. Als Substrate wurden dabei nicht-THORPE-INGOLD aktivierte (Pent-4-enamin: **Amin-A**), geminal disubstituierte primäre (2,2-Dimethylpent-4-enamin: **Amin-B**; 2,2-Diphenylpent-4-enamin: **Amin-C**) und sekundäre Aminoalkene (*N*-Methyl-2,2-dimethylpent-4-enamin: **Amin-D**) verwendet.



**Schema 4:** Eingesetzte Substrate für intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen.

Dazu wurden etwa 0.6 mmol des entsprechenden Amins, der jeweilige Katalysator (etwa 5 mol%) und Ferrocen (ca. 16  $\mu$ mol, interner Standard), in einem NMR-Rohr in 0.6 mL  $d^8$ -Toluol gelöst. Falls die Löslichkeit in  $d^8$ -Toluol unzureichend war (z. B. für kationische Spezies) wurde  $C_6D_5Br$  als Lösungsmittel verwendet. Die Hydroaminierungsstudien wurden bei 100°C durchgeführt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde der Umsatz bestimmt und daraus entsprechende TOF-Werte berechnet. Die Analyse erfolgte NMR-spektroskopisch. Dabei wurde die Berechnung des Umsatzes und der *turnover frequency* (TOF) an Hand der Integrale der  $^1H$ -NMR-Signale des Ferrocens bzw. der Methylgruppe am stereogenen C-Atom des Produktes vorgenommen. Falls das Signal der Methylgruppe am stereogenen Zentrum mit anderen Signalen überlagert war, wurde auf ein anderes definiertes Signal des Zyklisierungsproduktes normiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch nochmals für einen definierten Zeitraum bei 100°C erhitzt, bis ein möglichst quantitativer Umsatz erzielt wurde. Alle untersuchten Hydroaminierungsreaktionen verliefen, falls eine Umsetzung beobachtet wurde, nahezu 100% selektiv unter Bildung des betreffenden Pentazyklus.

Die ermittelten TOF-Werte sollen als Anhaltspunkt für die Vergleichbarkeit der katalytischen Effizienz der verschiedenen CpPN-Komplexe und damit als Grundlage für die Eruierung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen dienen. Der TOF-Wert ist definiert als:

$$TOF = \frac{n_P}{n_K \cdot t}$$

$n_P$  = Stoffmenge des Produktes,  $n_K$  = Stoffmenge des Katalysators,  $t$  = Reaktionszeit.

Die erreichten Umsätze hängen neben der katalytischen Aktivität der jeweils eingesetzten Katalysatoren vor allem von deren thermischer Stabilität bzw. der Stabilität der bei der Hydroaminierungsreaktion *in situ* gebildeten Komplexe ab und stellen in Hinblick auf

potentielle Anwendungsgebiete in der Synthese von Heterozyklen die deutlich wichtigere Größe dar.

## 2.1 Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin

### 2.1.1 Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität vom Metall

Für die Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin (**Amin-B**) wurden neben einer breiten Palette an CpPN-Zirkonium-Komplexen auch einige CpPN-Titan- und Hafnium-Komplexe eingesetzt, so dass sich hier ein Vergleich der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit vom Metallzentrum anbietet.

Als repräsentative Vertreter von CpPN-Titan-Komplexen wurden die Amido-Spezies  $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]^*$  und  $[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  für die intramolekulare Hydroaminierung eingesetzt. Beide Komplexe waren katalytisch aktiv, wobei die erzielten Umsätze nach 19 h Reaktionszeit mit 48% und 49% nahezu gleich waren (Tabelle 2; TOF-Werte wurden in diesem Fall nicht bestimmt). Für die Zirkonium-Derivate mit den gleichen Ligandensystemen **L1** ( $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) und **L4** ( $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) wurden nach 24 h Reaktionszeit nahezu quantitative Umsätze erzielt (> 96%), womit letztere eine deutlich höhere Aktivität aufweisen.

**Tabelle 2:** Vergleich der katalytischen Aktivität von CpPN-Komplexen mit unterschiedlichen Metallzentren in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin.

Katalysator	TOF / h <sup>-1</sup>	Umsatz / %	Katalysator	TOF / h <sup>-1</sup>	Umsatz / %
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	2.0	47	$[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$	/	48 (19 h)
$[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	2.2	96	$[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$	/	49 (19 h)
$[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	2.8	99	$[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	1.1	5
$[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	1.2	99	$[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$	1.5	81
$[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	1.6	99	$[\text{L4Hf}(\text{NMe}_2)_3]$	1.2	6
			$[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$	1.1	86

Die TOF-Werte wurden nach 1 h Reaktionszeit bestimmt; die Umsätze wurden nach 24 h Reaktionszeit bestimmt. Reaktionsbedingungen: 5 mol% Katalysator, d<sup>8</sup>-Toluol, 100°C.

An Hafnium-Komplexen wurden für die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin die Alkyl-Spezies  $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  sowie die Amido-Derivate  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ ,  $[\text{L4Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  eingesetzt. Für die Komplexe mit unsubstituierter Cp-Einheit  $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L4Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  wurden mit TOF-Werten von 1.1 h<sup>-1</sup> und 1.2 h<sup>-1</sup> zu Beginn recht schnelle Umsetzungen des Substrates beobachtet. Allerdings waren die erzielten Umsätze nach 24 h mit 5% und 6% sehr gering, was auf eine thermische Zersetzung der Komplexe hindeuten könnte. Die Amido-Spezies mit den Liganden **L2** und **L7** zeigten mit 1.5 h<sup>-1</sup> und 1.1 h<sup>-1</sup> vergleichbare TOF-Werte. Nach 24 h Reaktionszeit wurden mit 81% und 86% jedoch deutlich höhere Umsätze beobachtet, was die Vermutung nahelegt, dass die Komplexe mit tetramethylierter Cp-Einheit eine deutlich höhere thermische Stabilität aufweisen und somit für Hafnium als Zentralmetall deutlich besser für Hydroaminierungsreaktionen geeignet sind. Der Vergleich mit den entsprechenden

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NtBu.

Zirkonium-Komplexen zeigt zweierlei. Erstens weisen die Alkyl- und Amido-Zirkonium-Derivate mit den Liganden **L1** und **L4** unter den gleichen Hydroaminierungsbedingungen eine deutlich höhere Stabilität auf, so dass nach 24 h Reaktionszeit Umsätze von 47% und 99% beobachtet werden konnten. Und zweitens zeigen die CpPN-Zirkonium-Komplexe auch beim Vergleich der thermisch stabileren Verbindungen mit tetramethylsubstituierter Cp-Einheit mit TOF-Werten von  $2.8 \text{ h}^{-1}$  ( $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]^*$ ) und  $1.6 \text{ h}^{-1}$  ( $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ) deutlich höhere Aktivitäten als die entsprechenden Hafnium-Komplexe (TOF-Werte von  $1.5 \text{ h}^{-1}$  und  $1.1 \text{ h}^{-1}$ ).

Aus den durchgeführten Ergebnissen geht somit klar hervor, dass CpPN-Zirkonium-Komplexe, in Einklang mit dem literaturbeschriebenen Trend,<sup>[50,58]</sup> die höchsten Aktivitäten in der Katalyse von intramolekularen Aminoalken-Hydroaminierungsreaktionen aufweisen. Zwischen Titan- und Hafnium-Derivaten kann auf Basis der vorhandenen Daten keine ausreichend belegte Aussage zu Gunsten eines der beiden Metalle getroffen werden. Allerdings zeigt der Titan-Komplex mit dem Liganden **L4** im Vergleich zu dem entsprechenden Hafnium-Komplex bei der Katalyse einen deutlich größeren Umsatz des Substrats (49% gegenüber 6% nach 24 h Reaktionszeit), womit die Titan-Komplexe mit unsubstituierten Cp-Einheiten für Hydroaminierungsreaktionen besser geeignet zu sein scheinen.

### 2.1.2 Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität von den Coliganden am Metallzentrum

Eine Diskussion der Hydroaminierungsaktivität in Abhängigkeit von den Coliganden (Substituenten am Metallzentrum neben dem CpPN-Liganden) soll auf die eingesetzten CpPN-Zirkonium-Komplexe beschränkt sein, da in diesem Fall eine ausreichende Zahl an Experimenten mit gleichem CpPN-Ligandenregime, aber unterschiedlichem Substitutionsmuster in der Koordinationssphäre des Metallzentrums durchgeführt worden sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Es zeigt sich der einheitliche Trend, dass gemischtsubstituierte Dineosilylmonochlorido-Spezies tendenziell sowohl kleinere TOF-Werte ( $0.7\text{-}1.8 \text{ h}^{-1}$  gegenüber  $1.6\text{-}2.6 \text{ h}^{-1}$  für die betreffenden Trineosilyl-Komplexe mit den Liganden **L1**, **L2** und **L4** sowie  $1.2\text{-}2.8 \text{ h}^{-1}$  für die jeweiligen Triamido-Komplexe) als auch geringere Umsätze nach 24-stündiger Reaktionszeit aufweisen (18-96% gegenüber 47-99% für die betreffenden Trineosilyl-Komplexe mit den Liganden **L1**, **L2** und **L4** sowie 96-99% für die jeweiligen Triamido-Komplexe). Die nach 24-stündiger Reaktionszeit erzielten niedrigen Umsätze beim Einsatz der Komplexe  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (18%) und  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (64%) legen eine Zersetzung der aktiven Katalysatorspezies nahe. Eine direkte Vergleichbarkeit der Geschwindigkeit der Katalyse kann somit nur anhand des Komplexes  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  erfolgen, wobei sowohl vergleichbare TOF-Werte als auch vergleichbare Umsätze nach 24-stündiger Reaktionszeit erhalten wurden (siehe Tabelle 3). Beim Vergleich zwischen Neosilyl- und

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NBu}$ .

Amido-Komplexen lässt sich nur schwer ein einheitlicher Trend erkennen. Während die Amido-Spezies mit dem Liganden **L7**\* aktiver ist als das entsprechende Alkyl-Derivat ( $1.6 \text{ h}^{-1}$  gegenüber  $0.5 \text{ h}^{-1}$ ), wird für die Komplexe mit dem Liganden **L6** eine deutlich höhere Aktivität für die Alkyl-Spezies gefunden ( $4.1 \text{ h}^{-1}$  gegenüber  $1.3 \text{ h}^{-1}$ ). Bei den Komplexen mit den Liganden **L1**, **L2**, **L4** und **L5** sind die Aktivitäten von *Neosilyl*- und Amido-Spezies hingegen nahezu gleich. Die geringere Aktivität der *Neosilyl*-Spezies mit dem Liganden **L7** lässt sich eventuell auf Basis der stärkeren Tendenz zur *iso*-Buteneliminierung verstehen, die bereits in der Initiierungsphase, die zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies führt, eine Rolle spielen und zu einer teilweisen Katalysatorzersetzung führen könnte. Wenn davon ausgegangen wird, dass beim Einsatz von Amido- und Alkyl-Katalysatoren letztlich strukturell gleiche katalytisch aktive Spezies entstehen,<sup>[69]</sup> dann sollte die niedrigere Aktivität der Amido-Spezies mit dem Liganden **L6** in irgendeiner Weise darauf zurückzuführen sein, dass die Bildung der katalytisch aktiven Spezies aus diesem Vorläufer inhibiert ist.

**Tabelle 3:** Vergleich der katalytischen Aktivität von CpPN-Komplexen des Zirkoniums mit unterschiedlichen Substituenten am Metallzentrum in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin.

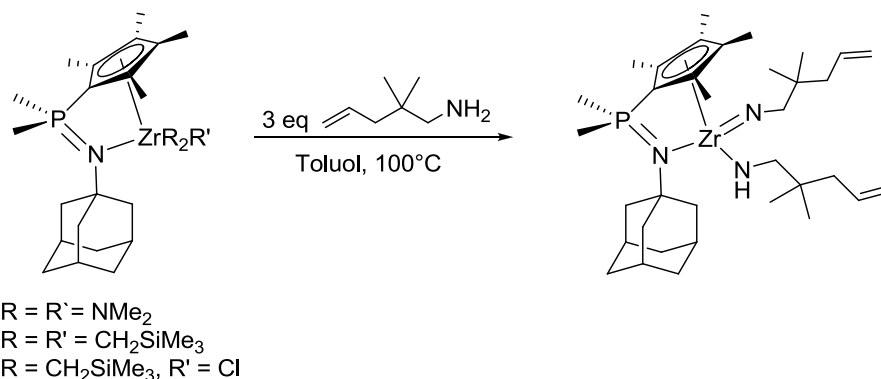
Katalysator	TOF / $\text{h}^{-1}$	Umsatz / %	Katalysator	TOF / $\text{h}^{-1}$	Umsatz / %
[ <b>L1</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.0	47	[ <b>L1</b> Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.2	96
[ <b>L2</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.6	99	[ <b>L2</b> Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.8	99
[ <b>L4</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.6	99	[ <b>L4</b> Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.2	99
[ <b>L5</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.9	50	[ <b>L5</b> Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.8	56
[ <b>L6</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	4.1	99	[ <b>L6</b> Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.3	68
[ <b>L7</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.5	68	[ <b>L7</b> Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.6	99
[ <b>L1</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	1.8	18			
[ <b>L2</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	0.7	64			
[ <b>L4</b> Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	1.2	96			

Die TOF-Werte wurden nach 1 h Reaktionszeit bestimmt; die Umsätze wurden nach 24 h Reaktionszeit bestimmt. Reaktionsbedingungen: 5 mol% Katalysator, d<sup>8</sup>-Toluol, 100°C.

In der Literatur wurde für die Hydroaminierungsaktivität von CGCs des Zirkoniums berichtet, dass für den gemischtsubstituierten Komplex [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NtBu)ZrCl(NMe<sub>2</sub>)] ein etwa doppelt so hoher TOF-Wert erhalten wurde wie für die analog aufgebaute Dimethyl-Spezies (Substrate: 2,2-Dimethylpent-4-enamin und *N*-Methyl-2,2-Dimethylpent-4-enamin).<sup>[62]</sup> Da für die CpSiN-Komplexe des Zirkoniums gemäß Schema 3 ein insertiver Mechanismus nachgewiesen wurde, kann die geringere Reaktivität der Dimethyl-Spezies in diesem Fall auf die konkurrierende Bildung der katalytisch weniger aktiven oder sogar inaktiven Imido-Spezies zurückgeführt werden, welche aus dem gemischtsubstituierten Komplex [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NtBu)ZrCl(NMe<sub>2</sub>)] nicht zugänglich ist. Für CpSiN-Komplexe des Titans [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NtBu)TiX<sub>2</sub>] wurde eine ansteigende Hydroaminierungs-Aktivität in der Reihe X = Cl << NMe<sub>2</sub> < Me gefunden.<sup>[69]</sup> Als Erklärung für die Aktivitätsunterschiede der Amido- und Methyl-Spezies wurde die Reversibilität der Bildung der katalytisch aktiven Imido-Spezies aus den Diamido-Derivaten aufgeführt (für den Katalysezyklus wird im Fall der CpSiN-Titan-Komplexe ein „Cycloadditions-Mechanismus“ gemäß Schema 2 (Kapitel 1.3) angenommen.

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>4</sup>PMMe<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NtBu.

Um genauere Aussagen über die Ursache der Aktivitäts-Unterschiede zwischen den unterschiedlich substituierten CpPN-Zirkonium-Komplexen treffen zu können, wurden in einer stöchiometrischen Reaktion jeweils 3 eq 2,2-Dimethylpent-4-enamin mit den entsprechenden Komplexen des Liganden **L2**<sup>\*</sup> umgesetzt (Schema 5) und die jeweiligen Reaktionsmischungen <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch sofort nach Zugabe der Reagenzien und erneut nach 1-stündigem Erhitzen bei 100°C in d<sup>8</sup>-Toluol untersucht.



**Schema 5:** Umsetzungen verschiedener CpPN-Zirkonium-Komplexe mit 3 eq 2,2-Dimethylpent-4-enamin und postulierte Bildung einer katalytisch aktiven Cp-Amido-Imido-Spezies..

Bei der Umsetzung der Alkyl-Spezies  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2,2-Dimethylpent-4-enamin wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch bei RT zunächst ein neues Hauptsignal bei 6.0 ppm mit einem Integralanteil von 53% detektiert. Daneben war noch mit einem Integralanteil von 32% nicht umgesetztes Edukt in der Reaktionsmischung vorhanden. Nach 1-stündigem Erhitzen auf 100°C waren beide soeben erwähnten Resonanzen verschwunden und statt dessen hatte sich ein neues Signal bei 4.8 ppm mit einem Integralanteil von 91% gebildet. Naheliegender ist, dass zunächst bei RT eine Trisamido-Spezies gebildet wurde, die bei höheren Temperaturen unter Amineliminierung in eine Imido-Spezies überführt wurde. Ähnlich verlief auch die Reaktion von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit 2,2-Dimethylpent-4-enamin. Bei RT hatten sich zunächst mehrere Spezies gebildet, zu erkennen an 4 Resonanzen zwischen 7.8 bis 15.0 ppm. Nach anschließendem 1-stündigem Erhitzen bei 100°C wurde schließlich <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch eine Hauptspezies mit einer Resonanz bei 7.9 ppm und einem Integralanteil von 78% detektiert. Vier weitere kleine Signale wurden zwischen 4.9 bis 12.2 ppm gefunden und könnten bereits eine möglicherweise auftretende Zersetzungsreaktion indizieren. Die Reaktion von  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit 2,2-Dimethylpent-4-enamin führte bereits bei RT zur selektiven Bildung einer neuen Spezies mit einer chemischen Verschiebung von 5.0 ppm. Interessanterweise ergab die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Analyse der Zusammensetzung der Reaktionsmischung nach 1-stündigem Rühren bei 100°C ein vollständig anderes Bild. So hatten sich über 10 Signale im Bereich zwischen -1 bis 15 ppm gebildet (Hauptsignal bei 11.4 ppm). Dieser Befund wird auf Gleichgewichtsreaktionen zurückgeführt, bei denen die zunächst gebildete Imido-Spezies mit den in der Lösung vorhandenen Aminen  $\text{R}'\text{NH}_2$  und  $\text{HNMe}_2$  zu Triamido-Komplexen unterschiedlicher Zusammensetzung  $[(\text{CpPN})\text{Zr}(\text{NHR}')_x(\text{NMe}_2)_{3-x}]$  reagieren könnte. Da die experimentell bestimmten katalytischen Aktivitäten der Amido-Spezies in der gleichen Größenordnung liegen wie für

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

die *Trineosilyl*-Komplexe, ist nicht von thermischen Zerfallsreaktionen oder der irreversiblen Bildung katalytisch inaktiver Spezies auszugehen.

Die chemischen Verschiebungen der jeweils gebildeten Hauptspezies nach 1-stündigen Erhitzen auf 100°C liegen mit Verschiebungswerten oberhalb von 5 ppm in dem Bereich der üblicherweise für chelatartig koordinierte CpPN-Komplexe gefunden wird. Bei keiner der dargestellten Verbindungen war die Reinheit ausreichend für eine eindeutige NMR-spektroskopische Charakterisierung.

### 2.1.3 Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität von der Ladung des Komplexfragments

Um die Hydroaminierungs-Aktivität in Abhängigkeit von der Komplexladung zu ermitteln, wurden die neutralen CpPN-*Neosilyl*e mit den Liganden **L1**, **L2** und **L4**<sup>\*</sup> jeweils mit BCF oder [HNMe<sub>2</sub>Ph][BAr<sup>F</sup>] in kationische Spezies überführt, anschließend bei 100°C in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br in Anwesenheit des Substrates erhitzt und nach definierten Zeiträumen wurden die betreffenden Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

**Tabelle 4:** Vergleich der katalytischen Aktivität von neutralen CpPN-Komplexen des Zirkoniums mit unterschiedlichen kationischen Spezies in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin.

Katalysator	Zeit / h	Umsatz / %	Katalysator	Zeit / h	Umsatz / %
[ <b>L1</b> ZrR <sub>3</sub> ]	24	47	[ <b>L1</b> ZrRR' <sup>+</sup> ][RB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	48	11
[ <b>L2</b> ZrR <sub>3</sub> ]	24	99	[ <b>L2</b> ZrRR' <sup>+</sup> ][RB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	48	/
[ <b>L4</b> ZrR <sub>3</sub> ]	24	99	[ <b>L4</b> ZrRR' <sup>+</sup> ][RB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	48	26
			[ <b>L1</b> ZrR <sub>2</sub> ][BAr <sup>F</sup> ]	48	19
			[ <b>L2</b> ZrR <sub>2</sub> ][BAr <sup>F</sup> ]	48	37
			[ <b>L4</b> ZrR <sub>2</sub> ][BAr <sup>F</sup> ]	24	83

R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>; R' = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>. Die TOF-Werte wurden nach 1 h Reaktionszeit bestimmt; die Umsätze wurden nach 24 h Reaktionszeit bestimmt. Reaktionsbedingungen: 5 mol% Katalysator, d<sup>8</sup>-Toluol, 100°C. Für die kationischen Spezies wurde C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br als Lösungsmittel verwendet.

Es zeigte sich im Vergleich zu den neutralen CpPN-Alkylen eine drastisch reduzierte Hydroaminierungsaktivität, wobei die mit [HNMe<sub>2</sub>Ph][BAr<sup>F</sup>] „kationisierten“ CpPN-Alkyle mit Umsätzen von 19-37% (nach 48 h für die Komplexe [**L1**ZrR<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup>] und [**L2**ZrR<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup>]) bzw. 83% (nach 24 h für den Komplex [**L4**ZrR<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup>]) nochmals deutlich höhere Aktivitäten aufwiesen als die mit BCF umgesetzten CpPN-Alkyle (Umsätze 0-26% nach 48 h). Die geringere Aktivität der mit BCF „kationisierten“ Komplexe kann möglicherweise auf die stärkere sterische Abschirmung der Koordinationssphäre durch die sterisch anspruchsvollen CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zurückgeführt werden.

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPH<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip.

Die drastisch reduzierte Aktivität der formal kationisch geladenen CpPN-Komplexfragmente kann als ein Indiz für einen bevorzugten Hydroaminierungsmechanismus angesehen werden, der über die *in situ* Generierung einer Imido-Spezies verläuft. Es ist literaturbekannt, dass kationische primäre Amido-Zirkonium-Komplexe  $[\text{Zr-NHR}]^+$  nur über eine geringe NH-Acidität verfügen,<sup>[82]</sup> womit ein Mechanismus über eine Imido-Spezies für diese Derivate effektiv inhibiert wäre.

#### 2.1.4 Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität vom Ligandenregime

Einer der interessantesten Aspekte bei der Evaluierung von Struktur-Wirkungsbeziehung der eingesetzten Hydroaminierungskatalysatoren ist zweifelsfrei die Abhängigkeit vom CpPN-Ligandenregime. Elektronische und sterische Eigenschaften der CpPN-Komplexe lassen sich sukzessive über geringfügige Modifikationen im Chelatliganden verändern ohne dass dabei drastische Veränderungen der thermischen Stabilitäten oder der bevorzugten mechanistischen Reaktionspfade zu erwarten sind. Dies stellt eine gute Basis für die Optimierung des Ligandendesigns dar, um zukünftig noch leistungsfähigere Hydroaminierungs-Katalysatoren zu erhalten. Der Vergleich der Aktivitäten soll zunächst anhand der *Trineosilyl*-Spezies diskutiert werden (Tabelle 5, links). Die höchsten Aktivitäten werden für die CpPN-*Neosilyl*-e gefunden, deren Ligandenregime über einen hohen sterischen Anspruch verfügt. So erreichen nur die Komplexe mit zusätzlicher Alkylsubstitution an der Cp-Einheit TOF-Werte, die über  $2.5 \text{ h}^{-1}$  liegen ( $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ; **X** = **2**, **6**, **10**),\* während für die CpPN-Komplexe mit unsubstituierter Cp-Einheit TOF-Werte von  $2.0 \text{ h}^{-1}$   $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $1.6 \text{ h}^{-1}$   $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  gefunden werden. Nicht in diesen Trend einreihen lassen sich die TOF-Werte, die beim Einsatz der Komplexe  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  erreicht werden ( $0.5\text{-}0.9 \text{ h}^{-1}$ ).

**Tabelle 5:** Vergleich der katalytischen Aktivität von CpPN-Neosilylen des Zirkoniums mit unterschiedlichen CpPN-Liganden in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin.

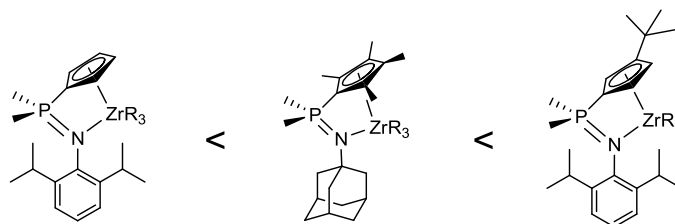
Katalysator	TOF / $\text{h}^{-1}$	Umsatz / %	Katalysator	TOF / $\text{h}^{-1}$	Umsatz / %
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	2.0	47	$[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	2.2	96
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	2.6	99	$[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	2.8	99
$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	1.6	99	$[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	1.2	99
$[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	0.9	50	$[\text{L5Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	0.8	56
$[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	4.1	99	$[\text{L6Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	1.3	68
$[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	0.5	68	$[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	1.6	99
$[\text{L10Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	4.8	38	$[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	1.2	75

Die TOF-Werte wurden nach 1 h Reaktionszeit bestimmt; die Umsätze wurden nach 24 h Reaktionszeit bestimmt. Reaktionsbedingungen: 5 mol% Katalysator,  $d^8$ -Toluol,  $100^\circ\text{C}$ .

Da die relativ niedrigen Umsätze, die mit den Komplexen  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ,  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  und  $[\text{L10Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  erhalten werden ( $< 70\%$ ) ein klares Indiz dafür sind, dass thermische Zersetzungreaktionen unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Rolle spielen, sollen diese bei der folgenden Betrachtung außer

\* **L1** =  $\text{C}_3\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L5** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ , **L10** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NAd}$ .

Acht gelassen werden. Dann ergibt sich folgende Aktivitäts-Reihe von CpPN-Komplexen in Richtung zunehmender TOF-Werte:



**Abbildung 4:** Abhängigkeit der Hydroaminierungsaktivität vom CpPN-Ligandenregime ( $R = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ).

Aus der Reihe wird klar ersichtlich, dass die Hydroaminierungsaktivität mit steigendem sterischen Anspruch des Ligandenregimes ansteigt. Dabei scheinen die sterischen Einflüsse von besonderer Bedeutung zu sein, die einer potentiellen Komplexdimerisierung effektiv entgegenwirken (starker Einfluss der Cp-Einheit). Dieser Trend steht im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Anstieg der Hydroaminierungsaktivität mit steigendem sterischen Anspruch der eingesetzten Komplexe bei Reaktionen, die über eine katalytisch aktive Imido-Spezies verlaufen.<sup>[82]</sup> Ein signifikanter elektronischer Einfluss kann indes nicht beobachtet werden. Der Einfluss der phosphorgebundenen Gruppen auf die TOF-Werte zeigt z. B. keinerlei klare Tendenzen. Dies zeigt sich beispielhaft darin, dass der Komplex  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]^*$  höhere TOF-Werte zeigt als die Verbindung  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ , auf der anderen Seite aber für den Komplex  $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  höhere Werte als für den Komplex  $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  erhalten werden. Aus den in der Tabelle 5 aufgeführten Umsätzen lässt sich allerdings auch erkennen, dass nur Komplexe mit phosphorgebundenen Methylgruppen zu vollständigen Reaktionsumsätzen führen ( $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit  $X = 2, 4, 6$ ) und somit angenommen werden kann, dass die katalytisch aktive Spezies durch die elektronenschiebenden phosphorgebundenen Methylgruppen besser stabilisiert wird.

Für die Triamido-Komplexe (Tabelle 5, rechts) wird das beste Hydroaminierungsergebnis mit dem Komplex  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  ebenfalls für einen sterisch sehr anspruchsvollen Komplex erhalten. Interessanterweise wird das zweitbeste Hydroaminierungsergebnis für den Komplex  $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  mit unsubstituierter Cp-Einheit beobachtet, während für die sterisch ebenfalls anspruchsvollen Komplexe  $[\text{L5Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ,  $[\text{L6Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und  $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  nur mäßige TOF-Werte gefunden werden ( $0.8\text{--}1.3 \text{ h}^{-1}$ ). Eine Interpretation dieses Ergebnisses auf Basis der vorliegenden marginalen Kenntnisse zum Reaktionsmechanismus ist nicht möglich. Bei der stöchiometrischen Reaktion zwischen  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  und 3 eq 2,2-Dimethylpent-4-enamin hatte sich bereits eine komplizierte Zusammensetzung der Reaktionsmischung angedeutet, die vermuten lässt, dass verschiedene Gleichgewichtsreaktionen an dem Katalysezyklus beteiligt sein könnten, die eindeutige Korrelationen z. B. zwischen Hydroaminierungsaktivität und sterischem Anspruch des Ligandenregimes erschweren.

Für eine eindeutige Struktur-Reaktivitätsbeziehung scheinen sich daher nur die wenigen CpPN-Alkyle zu eignen, deren Folgeprodukte bei der Hydroaminierungsreaktion über eine ausreichende thermische Stabilität verfügen (siehe Abbildung 4).

\*  $\text{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\text{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .



## 2.2 Zyklisierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin

Mit dem stärker THORPE-INGOLD-aktivierten Substrat 2,2-Diphenylpent-4-enamin (**Amin-C**, Schema 4) wurden erwartungsgemäß deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet (Tabelle 6). So liegen die TOF-Werte, die mit den besten Katalysatoren erreicht wurden, deutlich oberhalb von  $25 \text{ h}^{-1}$  und ein vollständiger Umsatz wurde i. d. R. selbst mit den weniger aktiven Katalysatoren nach etwa 3 h Reaktionszeit beobachtet.

Bei Betrachtung der Aktivität in Abhängigkeit vom Metallzentrum zeigt sich erneut ein Anstieg in der Reihe  $\text{Hf} < \text{Zr}$  (TOF =  $16.3 \text{ h}^{-1}$  für  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]^*$  gegenüber TOF =  $18.0 \text{ h}^{-1}$  für  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ). Bezüglich der Aktivität in Abhängigkeit von den metallgebundenen Substituenten sind kaum Unterschiede zwischen den Triamido- Trineosilyl- und Dineosilylmonochlorido-Spezies auszumachen. Eine Ausnahme zeigt sich in der drastisch reduzierten Aktivität des Komplexes  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (TOF =  $2.6 \text{ h}^{-1}$ ), was vermutlich erneut auf die eingeschränkte thermische Stabilität der *in situ* gebildeten aktiven Katalysatorspezies zurückgeführt werden kann. Die Triamido-Spezies zeigen tendenziell etwas höhere TOF-Werte als die Trineosilyl-Spezies ( $\Delta(\text{TOF}) = 0.9\text{-}5.2 \text{ h}^{-1}$ ).

Bei Betrachtung der TOF-Werte in Abhängigkeit vom CpPN-Ligandenregime zeigt sich eine inverse Tendenz zu den Beobachtungen für die Hydroaminierung des geminal dimethylsubstituierten Substrates. So werden die höchsten Aktivitäten für die Komplexe mit den sterisch wenig anspruchsvollen Liganden **L1** und **L4** gefunden. Diese Tendenz wird sowohl für die Trineosilyle als auch für die Triamido- und Dineosilylmonochlorido-Komplexe gefunden. Die Abhängigkeit der TOF-Werte von den phosphorgebundenen Substituenten betreffend, kann auch in diesem Fall keine klare Tendenz erkannt werden.

**Tabelle 6:** Vergleich der katalytischen Aktivität von CpPN-Komplexen des Zirkoniums mit unterschiedlichen CpPN-Liganden, Metallzentren und metallgebundenen Substituenten in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin.

Katalysator	TOF / $\text{h}^{-1}$	Umsatz / %	Katalysator	TOF / $\text{h}^{-1}$	Umsatz / %
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	25.3	94	$[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	28.7	99
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	16.1	93	$[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	18.0	99
$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	20.8	96	$[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	26.0	99
$[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	5.1	99	$[\text{L5Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	8.0	99*
$[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	15.6	99	$[\text{L6Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	19.1	99
$[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$	10.2	99*	$[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$	11.1	99
$[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	27.0	99			
$[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	2.6	14	$[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$	16.3	99*
$[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$	27.7	99			

Die TOF-Werte wurden nach 1 h Reaktionszeit bestimmt; die Umsätze wurden (bis auf wenige Ausnahmen) nach 3 h Reaktionszeit bestimmt. Reaktionsbedingungen: 5 mol% Präkatalystor,  $d^8$ -Toluol,  $100^\circ\text{C}$ . \* = Der Umsatz wurde nach 24 h bestimmt.

\* **L1** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L2** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ , **L4** =  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L5** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ , **L6** =  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ , **L7** =  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

## 2.3 Versuch der Zyklisierung von Pent-4-enamin und *N*-Methyl-2,2-Dimethylpent-4-enamin

Die Triamido-, Trineosilyl- und Dialkylmonochlorido-Spezies mit den Liganden **L1**,\* **L2** und **L4** wurden als repräsentative Vertreter in der intramolekularen Hydroaminierung von Pent-4-enamin (**Amin-A**, Schema 4, Kapitel 2) getestet. Die Reaktionen wurden mit 10 mol% Katalysatorkonzentration in  $d^8$ -Toluol bei 100°C durchgeführt. Bei keinem der eingesetzten Komplexe wurde nach einer 24-stündigen Reaktionszeit eine katalytische Aktivität beobachtet. Unter diesen Reaktionsbedingungen findet somit keine Zyklisierung von nicht-THORPE-INGOLD-aktivierten Substraten statt.

Des Weiteren wurden Hydroaminierungsreaktionen mit dem sekundären Aminoalken *N*-Methyl-2,2-dimethylpent-4-enamin (**Amin-D**, Schema 4) durchgeführt. Es wurde eine Katalysatorkonzentration von 5 mol% gewählt und in toluolischer Lösung bei 100°C für 24 h erhitzt. Für die Reaktion wurden sowohl repräsentative Vertreter neutraler CpPN-Komplexe: [**L1**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [**L1**Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], [**L4**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [**L4**Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [**L2**Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], [**L1**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], [**L4**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]) als auch kationische Derivate: [**LX**ZrRR<sup>+</sup>][RB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (mit **X** = **1**, **2**, **4**; R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) und [**LX**ZrR<sub>2</sub>][BAR<sup>F</sup>] (mit **X** = **1**, **2**, **4**; R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) als Katalysatoren eingesetzt. Keiner der verwendeten Komplexe zeigte eine katalytische Aktivität.

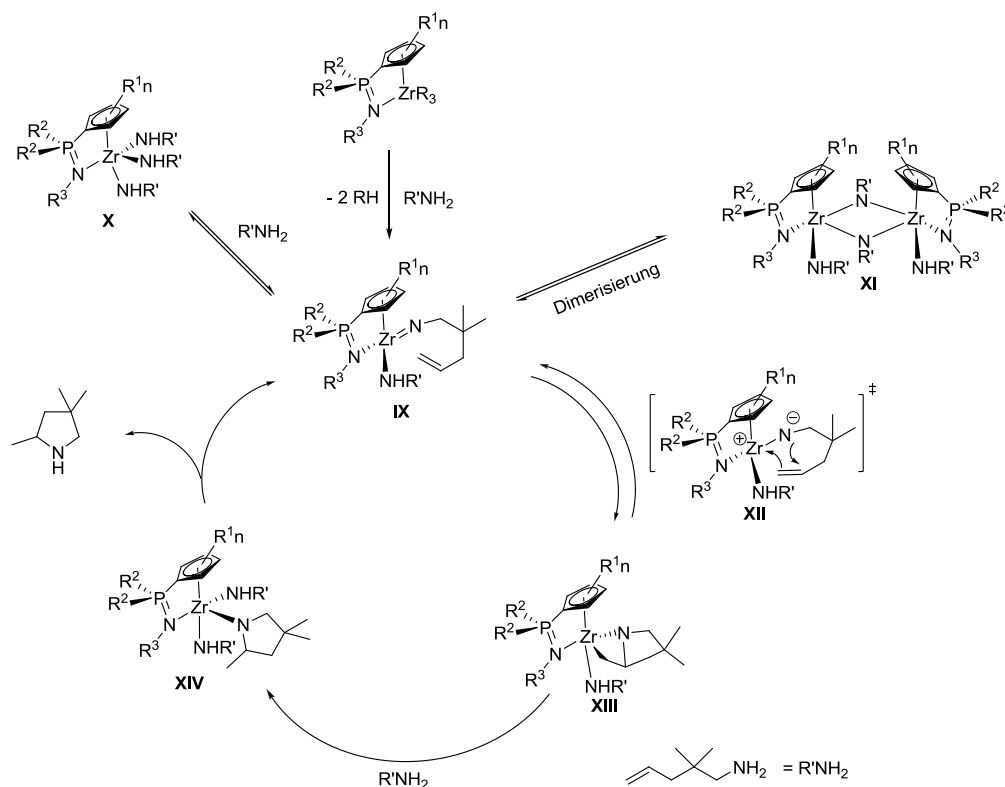
## 2.4 Diskussion des Mechanismus

Viele Indizien deuten daraufhin, dass für die durch CpPN-Komplexe der 4. Gruppe katalysierten Hydroaminierungsreaktionen ein Mechanismus angenommen werden kann, der von dem in Schema 2 (Kapitel 1.3) dargestellten „Cycloadditions-Mechanismus“ abgeleitet werden kann (Schema 6). Der wichtigste experimentelle Befund dafür ist, dass primäre Aminoalkene mit relativ hohen TOF-Werten zyklisiert wurden. Bei der versuchten Zyklisierung von sekundären Aminoalkenen wurden hingegen weder mit neutralen, noch mit kationischen Komplexen auch nur Spuren des Hydroaminierungsproduktes detektiert. Gemäß Literatur ist dieser große Reaktivitätsunterschied als deutliches Indiz für einen Hydroaminierungsmechanismus zu werten, der über die *in situ* Bildung einer katalytisch aktiven Imido-Spezies führt.<sup>[55]</sup> Damit im Einklang steht auch, dass die kationischen Spezies keine Hydroaminierungsaktivität besitzen und dass die gefundenen TOF-Werte bei der Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin tendenziell mit zunehmendem sterischen Anspruch des CpPN-Liganden ansteigen.

Durch den hohen sterischen Anspruch des Ligandenregimes werden vorgelagerte Gleichgewichte zwischen einer mononuklearen Imido-Spezies (**IX**), einer dinuklearen Imido-Spezies (**XI**) und einem Triamido-Komplex (**X**) zugunsten der katalytisch aktiven mononuklearen Imido-Spezies verschoben (Schema 6). Außerdem ist in der Literatur darüber

\* **L1** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, **L2** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, **L4** = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip, **L5** = Cp<sup>*i*Bu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, **L6** = Cp<sup>*i*Bu</sup>PMMe<sub>2</sub>NDip, **L7** = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NtBu.

berichtet worden, dass durch den erhöhten sterischen Anspruch auch die üblicherweise geschwindigkeitsbestimmende  $\alpha$ -Eliminierung zur Imido-Spezies begünstigt wird.<sup>[82]</sup> Für Zirkonium-Komplexe, die in der Lage sind sekundäre Aminoalkene zu zyklisieren und somit ein insertiver Mechanismus angenommen werden kann, wird hingegen oft ein Ansteigen der katalytischen Aktivität mit sinkendem sterischen Anspruch in der Koordinationssphäre des Metallzentrums der eingesetzten Komplexe gefunden.<sup>[57]</sup>



**Schema 6:** Postulierter Reaktionsmechanismus für die CpPN-katalysierte Hydroaminierung.

Dass die gleichen Tendenzen (Ansteigen der katalytischen Aktivität mit Erhöhung des sterischen Anspruchs des eingesetzten Chelatliganden) nicht für das stärker THORPE-INGOLD-aktivierte 2,2-Diphenyl-pent-4-enamin gefunden werden, wurde ebenfalls bereits in der Literatur beobachtet; z. B. bei der Katalyse durch den  $\kappa^1(O):\kappa^1(O)$ -Binaphtalendicarboxamid-Zirkonium-Komplex **7** (Abbildung 2), bei dem ein Mechanismus über eine Imido-Spezies postuliert wird.<sup>[55]</sup> Es wird angenommen, dass durch die stärkere THORPE-INGOLD-Aktivierung und den höheren sterischen Anspruch des Substrats die Reaktionsgeschwindigkeit für die [2+2]-Cycloaddition deutlich größer ist als für die Geschwindigkeit der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen zwischen dem Imido-Komplex **IX**, der Triamido-Spezies **X** sowie der dinuklearen Imido-Spezies **XI**, so dass sterische Effekte bei der Einflussnahme auf dieses Gleichgewicht eine untergeordnete Rolle spielen.

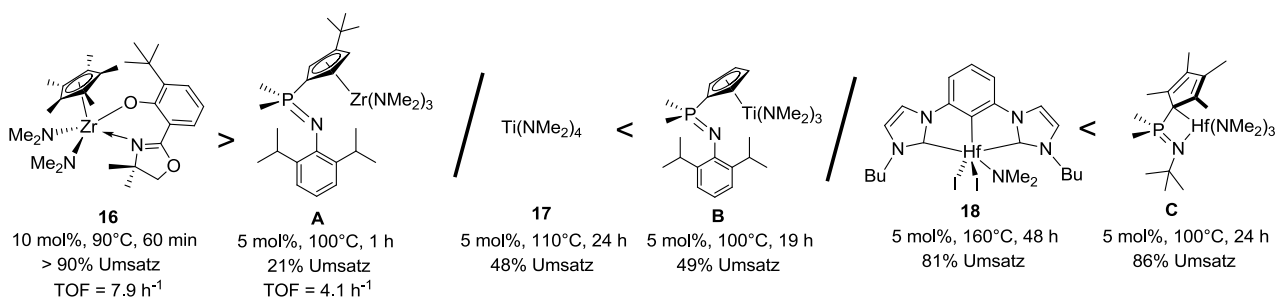
Da bei den stöchiometrisch durchgeführten Reaktionen zwischen den Komplexen  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ ,  $[L2Zr(NMe)_3]$  und  $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$  mit 3 eq 2,2-Dimethylpent-4-

\* **L1** =  $C_5H_4PPh_2NDip$ , **L2** =  $C_5Me_4PMe_2NAd$ , **L4** =  $C_5H_4PMe_2NDip$ , **L5** =  $Cp^{tBu}PPh_2NDip$ , **L6** =  $Cp^{tBu}PMe_2NDip$ , **L7** =  $C_5Me_4PMe_2NtBu$ .

enamin jeweils eine Hauptspezies detektiert wurde, in der gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der CpPN-Ligand chelatartig an das Zirkoniumzentrum gebunden ist, wird als aktive Katalysatorspezies die Verbindung **IX** postuliert, in welcher die Phosphazen-Einheit an das Zirkoniumzentrum koordiniert ist. Es könnte eine  $[2+2]$ -Cycloaddition über den Übergangszustand **XII** zum Tetrazyklus **XIII** folgen. Die abschließende Protolyse durch ein neues Substrat-Molekül könnte zum Komplex **XIV** führen, aus welchem durch  $\alpha$ -Eliminierung die katalytisch aktive Spezies **IX** unter Freisetzung des gebildeten Heterozyklus zurückgebildet werden könnte.

## 2.5 Vergleich mit literaturbekannten Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe

Die eingesetzten CpPN-Zirkonium-Komplexe sind den entsprechenden CpSiN-Zirkonium-Komplexen, die in der intramolekularen Hydroaminierung des Substrates 2,2-Dimethylpent-4-enamin TOF-Werte bis  $0.14\text{ h}^{-1}$  erreichen, weitaus überlegen (TOF-Werte der besten CpPN-Zirkonium-Komplexe  $> 4\text{ h}^{-1}$ ). Im Vergleich zu anderen in der Literatur beschriebenen Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe sind die mit CpPN-Zirkonium-Komplexen erhaltenen Aktivitäten in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen etwa im oberen Mittelfeld anzusiedeln. Der in Abbildung 5 gezeigte Komplex **16** mit einem Cyclopentadienyl-salicyloxazolin-Liganden zeigt bereits bei  $90^\circ\text{C}$  für die Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin etwa doppelt so hohe TOF-Werte wie der beste CpPN-Zirkonium-Komplex bei  $100^\circ\text{C}$ .<sup>[82]</sup>



**Abbildung 5:** Vergleich der Hydroaminierungsaktivitäten der jeweils besten CpPN-Komplexe mit den aktivsten literaturbekannten Komplexen des jeweiligen Zentralmetalls für die Zyklisierung des Substrates 2,2-Dimethylpent-4-enamin.<sup>[82,40,69,84]</sup>

Der CpPN-Titan-Komplex  $[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]^*$  (Abbildung 5, **B**) erreichte bei  $100^\circ\text{C}$  in  $d^8$ -Toluol einen 49%igen Umsatz des Substrates 2,2-Dimethylpent-4-enamin und ist damit allen bisher in der Literatur beschriebenen Cp-basierten Titan-Katalysatoren deutlich überlegen.<sup>[27c,49,50]</sup> Z. B. zeigen CpSiN-Komplexe des Titans sowie klassische Sandwich-Derivate wie  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2]$  nur sehr geringe Aktivitäten in der Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin (5 mol%, 96 h,  $105^\circ\text{C}$ , Toluol,  $\leq 8\%$  Umsatz).<sup>[69]</sup> Mit dem in der Literatur als hochaktiven Titan-Katalysator beschriebenen Indenocen-Derivat  $[\text{Ind}_2\text{TiMe}_2]$  wurde nach 24-stündigem Erhitzen bei  $105^\circ\text{C}$  ein Umsatz des Substrats 2,2-Dimethylpent-4-

\*  $\text{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ .

enamin von 31% erhalten. Bei höherer Reaktionszeit und Temperatur wurde somit ein geringerer Umsatz erzielt als mit den hier verwendeten CpPN-Titan-Komplexen. Der einzige literaturbeschriebene Komplex, der ähnlich hohe Aktivitäten erreicht, ist das kommerziell erhältliche Tetrakisdimethylamidotitan ( $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ). Für diese Verbindung wurden für die interessierende Reaktion (Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin) unter fast identischen Reaktionsbedingungen nach 24-stündiger Reaktionszeit Umsätze von 32%<sup>[40]</sup> bis 48%<sup>[69]</sup> berichtet (Abbildung 5, 17).

Hafniumbasierte Komplexe wurden bislang relativ selten in der intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen eingesetzt. Die Katalysatorkombination  $\text{HfCl}_4/\text{LDA}$  (20 mol%, 120°C,  $d^8$ -Toluol) erreichte bei der Zyklisierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin nach 18 h einen 59%igen Umsatz.<sup>[50]</sup> Für den zu **9** analog aufgebauten Cyclopentadienylbis(2-oxazolinyl)borat-diamido-Hafnium-Komplex (siehe Abbildung 2, Kapitel 1.1) wurde bei der Zyklisierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin nach 24 h bei einer Katalysatorkonzentration von 10 mol% bei Raumtemperatur ein Umsatz von 29% festgestellt.<sup>[58]</sup> In einer kürzlich erschienenen Publikation wurde ein *N*-heterozyklischer „Pincer“-Komplex des Hafniums für die intramolekulare Hydroaminierung eingesetzt (Abbildung 5, 18).<sup>[83]</sup> Bei 160°C (5 mol%,  $d^8$ -Toluol) wurde für 2,2-Diphenylpent-4-enamin nach 4.5 h ein 98%iger Umsatz und für 2,2-Dimethylpent-4-enamin nach 48 h ein 81%iger Umsatz beobachtet. Der CpPN-Hafnium-Komplex  $[\text{L}7\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]^*$  (Abbildung 5, C) zeigte bei 5 mol% Katalysatorkonzentration (100°C,  $d^8$ -Toluol) nach 24 h einen 86%igen Umsatz des Substrats 2,2-Dimethylpent-4-enamin, was eindeutig belegt, dass die katalytische Aktivität höher ist als die des literaturbeschriebenen Hafnium-Komplexes, der für die Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin eingesetzt wurde.

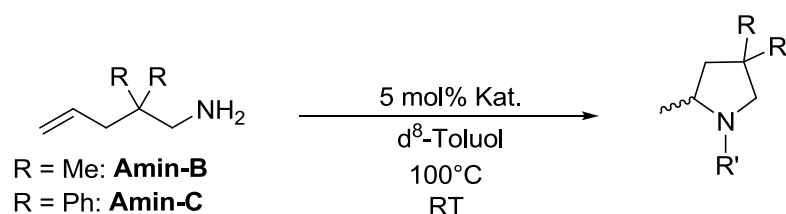
### 3 CpPN-Komplexe des Magnesiums in der intramolekularen Hydroaminierung

Erdalkalimetallamide der schwereren Elemente Calcium, Strontium und Barium werden bereits seit einiger Zeit als Katalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt und zeigen in der Zyklisierung von Aminoalkenen zum Teil ähnlich hohe Aktivitäten wie Seltenerdmetall-Komplexe.<sup>[84]</sup> Sie stellen aussichtsreiche Kandidaten für kommerzielle Anwendungen dar, da sie gegenüber Hydroaminierungs-Katalysatoren auf Basis von f-Elementen oder Übergangsmetallen deutliche Vorteile bzgl. Kosten, Verfügbarkeit und Toxizität aufweisen. Ein großer Nachteil liegt hingegen in ihrer Tendenz zur Ausbildung von „SCHLENK-artigen“-Gleichgewichten, die zu einer geringeren Katalysatorstabilität beitragen können und den Einsatz in enantioselektiven Reaktionen erschweren. Vorteilhafte Eigenschaften könnten magnesiumbasierte Hydroaminierungskatalysatoren besitzen, welche 2009 erstmals erfolgreich in Hydroaminierungsreaktionen eingesetzt wurden<sup>[85]</sup> und naturgemäß eine geringere Tendenz zu „SCHLENK-artigen“ Ligandumverteilungen aufweisen.<sup>[86]</sup> Ebenfalls in 2009 wurde von der Gruppe um PROCOPIOU ein Katalysezyklus für die calcium- und magnesiumvermittelte Hydroaminierung postuliert, der sehr stark dem

\*  $\text{L}7 = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

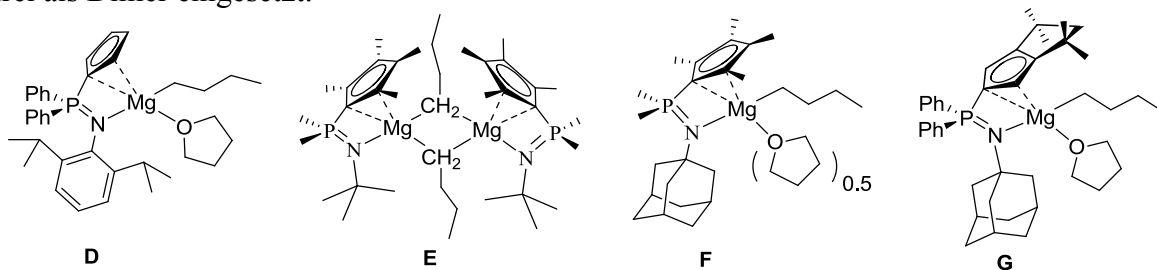
seltenerdmetall-katalysierten Mechanismus ähnelt.<sup>[87]</sup> Demnach handelt es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um einen Amido-Komplex und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Insertion des Alkens in die Metall-Stickstoffbindung identifiziert. Im direkten Vergleich zwischen homolog aufgebauten Magnesium- und Calcium-Komplexen bestätigte sich die geringere Tendenz zu Ligandumverteilungen für die Magnesium-Spezies. Allerdings wurde für die Calcium-Komplexe eine etwas höhere Hydroaminierungsaktivität gefunden<sup>[87]</sup> und auch theoretisch vorhergesagt.<sup>[88]</sup>

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellten CpPN-Magnesium-Komplexe wurden in der intramolekularen Hydroaminierung von geminal dialkylsubstituierten Aminoalkenen getestet. Als Substrate wurden 2,2-Dimethylpenten-4-amin (**Amin-B**) und 2,2-Diphenylpent-4-enamin (**Amin-C**) verwendet. Die Reaktionen mit **Amin-B** wurden bei 100°C durchgeführt, während Umsetzungen mit **Amin-C** bei RT stattfanden.



**Schema 7:** Eingesetzte Substrate für intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen katalysiert durch CpPN-Magnesium-Komplexe.

Die Reaktionen wurden mit 5 mol% Katalysatorkonzentration (bzw. 2.5 mol% für den dinuklearen Komplex **E**), etwa 0.6 mmol des entsprechenden Amins und Ferrocen (ca. 16  $\mu\text{mol}$ ) als internen Standard durchgeführt. Alle untersuchten Hydroaminierungsreaktionen verliefen, wenn ein Umsatz erfolgte, hochselektiv unter Bildung des betreffenden Pentazyklus. Die eingesetzten Katalysatoren sind in Abbildung 6 dargestellt. Die Verbindungen **D** und **G** wurden als Mono-THF-Addukte eingesetzt, während der Komplex **F** gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Addukt mit 0.5 eq THF vorlag. Die Verbindung **E** wurde THF-frei als Dimer eingesetzt.



**Abbildung 6:** Eingesetzte CpPN-Magnesium-Komplexe für intramolekulare Hydroaminierungsreaktionen.

Für beide Zyklisierungsreaktionen wurden sehr große Aktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen CpPN-Magnesium-Komplexen beobachtet (Tabelle 7).

**Tabelle 7:** Vergleich der katalytischen Aktivität von CpPN-Magnesium-Komplexen in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin (RT; links) und 2,2-Dimethylpent-4-enamin (100°C, rechts).

Katalysator	TOF / h <sup>-1</sup>	Umsatz / %	Katalysator	TOF / h <sup>-1</sup> <sup>5</sup>	Umsatz / % <sup>5</sup>
<b>D</b>	/	/	<b>D</b>	3.6	10
<b>E</b> <sup>1</sup>	64.9 <sup>2</sup>	99 <sup>2</sup>	<b>E</b>	5.5	99
<b>F</b>	6.1 <sup>3</sup>	97 <sup>4</sup>	<b>F</b>	1.0	5
<b>G</b>	/	/	<b>G</b>	1.2	5

<sup>1</sup> = von diesem Katalysator wurden aufgrund seiner dinuklearen Beschaffenheit nur 2.5 mol% verwendet; <sup>2</sup> = TOF-Wert und Umsatz wurden nach 40 min bestimmt; <sup>3</sup> = TOF-Wert wurde nach 30 min bestimmt; <sup>4</sup> = Umsatz wurde nach 24 h bestimmt; <sup>5</sup> = TOF-Werte wurden nach 1 h bestimmt; Umsätze wurden nach 16 h bestimmt. Reaktionsbedingungen: 5 mol% Katalysator, d<sup>8</sup>-Toluol.

Die Komplexe **D** und **G** waren bei RT nicht in der Lage das Substrat 2,2-Diphenylpent-2-enamin zu zyklisieren, während mit der Verbindung **F** nach 24 h ein vollständiger Umsatz beobachtet wurde (TOF(30 min) = 6.1 h<sup>-1</sup>). Der dinukleare Komplex **E** zeigte hingegen eine mehr als 10fache Aktivität wie der Komplex **F** und erzielte nach 40 min einen vollständigen Umsatz des Substrats, wobei ein sehr hoher TOF-Wert (40 min) von 64.9 h<sup>-1</sup> erhalten wurde. Auch in der Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin (bei 100°C) war der Komplex **E** mit einem TOF-Wert von 6.5 h<sup>-1</sup> (1 h) und einen vollständigen Umsatz nach 16 h deutlich aktiver als alle anderen eingesetzten CpPN-Magnesium-Komplexe. Für die anderen CpPN-Magnesium-Komplexe wurden TOF-Werte zwischen 1.0-3.6 h<sup>-1</sup> (1 h) erhalten. Entscheidender ist aber der Befund, dass die erzielten Umsätze bei Verwendung der Komplexe **D**, **F** und **G** auch nach 16-stündigem Rühren nur zwischen 5-10% lagen.

Für das stärker THORPE-INGOLD-aktivierte Substrat 2,2-Diphenylpent-4-enamin scheint die katalytische Aktivität mit dem THF-Gehalt der eingesetzten Komplexe zu korrelieren. So zeigen die beiden Verbindungen **D** und **G**, die als Mono-THF-Addukte eingesetzt wurden, bei RT keine Aktivität, während die Verbindung **F**, die noch 0.5 eq THF enthielt, eine deutlich reduzierte Aktivität im Vergleich zum Komplex **E** aufweist. Aus der seltenerdmetallkatalysierten Hydroaminierung, die auch nach einem Insertionsmechanismus verläuft, ist bekannt, dass selbst geringe Mengen an THF zu einem signifikanten Aktivitätsverlust der Katalysatoren führen können.<sup>[89]</sup> Dies ist darauf zurückzuführen, dass THF sehr effektiv mit den Hydroaminierungssubstraten um freie Koordinationsstellen am Metallzentrum konkurriert. Es ist somit naheliegend, dass diese Begründung auch für die hier vorliegenden Aktivitätsabstufungen aufgeführt werden kann. Für den Komplex **D**, dessen Magnesiumzentrum deutlich LEWIS-acider ist als in den Komplexen **E**, **F** und **G**, kann eine rigide THF-Koordination und somit eine vollständige Inhibierung der Hydroaminierungsreaktion in Betracht gezogen werden. Hingegen wurde für den Komplex **G** NMR-spektroskopisch bei RT in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung ein auf der NMR-Zeitskala schnelles Dissoziations-Assoziationsgleichgewicht der THF-Moleküle festgestellt (siehe Abschnitt CpPN-Magnesium-Komplexe, Kapitel 4.2). Demnach kann in diesem Fall eine rigide THF-Koordination an das Magnesiumzentrum ausgeschlossen werden, wodurch die den Hydroaminierungsmechanismus initiiierende Amin-Koordination prinzipiell ermöglicht sein sollte. Denkbar wäre eine Inhibierung der Koordination des sterisch anspruchsvollen Hydroaminierungssubstrats auf Basis einer Abschirmung der Koordinationssphäre des Magnesiumzentrums in **G** durch den ausgesprochen hohen sterischen Anspruch des Cp<sup>TM</sup>-basierten Liganden.

Bei der Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin wurden höhere Reaktionstemperaturen angewandt, wobei für alle eingesetzten Magnesium-Komplexe, trotz des weniger reaktiven Aminoalken-Substrats, eine Aktivität in der Hydroaminierung gefunden wurde. Dies zeigt, dass die Reaktionstemperatur erwartungsgemäß einen starken Einfluss auf die Kinetik des Dissoziations-Assoziationsgleichgewichtes des THFs bzw. des Amins und der dazu konkurrierenden Deprotonierung des Hydroaminierungssubstrates ausübt. Trotz der beobachteten katalytischen Aktivität der CpPN-Magnesium-Komplexe mit TOF-Werten zwischen  $1.0\text{--}5.5\text{ h}^{-1}$  wurden mit Ausnahme der Katalyse durch den Komplex **E** nur sehr geringe Umsätze beobachtet. Um insbesondere die Aktivitätsunterschiede zwischen den Komplexen **E** und **F** genauer zu untersuchen, wurden in einer Vergleichsstudie die jeweiligen Komplexe mit je 10 bzw. 5 eq 2,2-Dimethylpent-4-enamin versetzt, 1 h in  $d^8$ -Toluol bei  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. In der Reaktionsmischung, bei welcher der Komplex **F** als Katalysator eingesetzt wurde, konnte eindeutig über bekannte Referenzverschiebungen<sup>[90]</sup> festgestellt werden, dass ein vollständiger Umsatz des eingesetzten CpPN-Magnesium-Komplexes zum entsprechenden Metallocen-Derivat ( $\delta_{\text{P}} = 12.4\text{ ppm}$ ) stattgefunden hatte. Hingegen wurde in der Reaktionsmischung, bei welcher der Komplex **E** eingesetzt wurde, eine komplizierte Zusammensetzung detektiert (8 Signale zwischen 9.6 bis 13.1 ppm), wobei die Hauptspezies eine Resonanz bei  $\delta_{\text{P}} = 10.7\text{ ppm}$  aufwies und die metallocenartige Verbindung bei  $\delta_{\text{P}} = 13.1\text{ ppm}$  nur einen Integralanteil von ca. 10% besaß. Diese Beobachtungen zeigen eindeutig, dass es unter den Bedingungen der Hydroaminierungsreaktion zu einer Ligandumverteilung kommt, bei welcher aus den betreffenden CpPN-Halbsandwich-Komplexen das entsprechende Metallocen  $[(\text{CpPN})_2\text{Mg}]$  und das Diamid  $[\text{Mg}(\text{NHR})_2]$  gebildet werden. Dieses „SCHLENK-artige“ Gleichgewicht wird bei Anwesenheit von THF offensichtlich drastisch beschleunigt,<sup>[91]</sup> so dass eine schnellere Desaktivierung der eingesetzten CpPN-Komplexe erfolgt, wobei die Triebkraft vermutlich in der Stabilisierung der Diamide durch THF-Koordination ( $[\text{Mg}(\text{NHR})_2(\text{thf})_x]$ ) begründet werden kann. Auf Basis dieses Befundes lassen sich die niedrigen Umsätze verstehen, die mit den Komplexen **D**, **F** und **G** erhalten wurden.

Ein Vergleich mit in der Literatur eingesetzten Hydroaminierungskatalysatoren soll auf den Katalysator **E** beschränkt werden, der mit Abstand die besten Ergebnisse erzielte. Die bisher in der Literatur eingesetzten magnesiumbasierten Hydroaminierungskatalysatoren und die damit erreichten Umsätze unter definierten Reaktionsbedingungen sind in der Abbildung 7 und der dazugehörigen Tabelle 8 dargestellt.

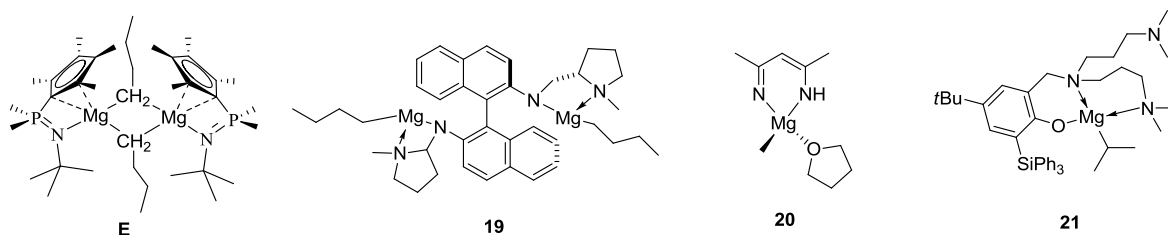


Abbildung 7: Magnesiumbasierte Hydroaminierungskatalysatoren im Vergleich.



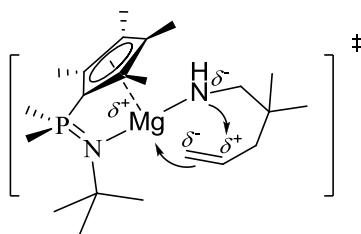
**Tabelle 8:** Vergleich der katalytischen Aktivität des Komplexes **E** mit literaturbeschriebenen magnesiumbasierten Hydroaminierungskatalysatoren.

Katalysator	Kat. / mol%	Zeit / h	Umsatz / %	Kat. / mol%	Zeit / h	Umsatz / % 5
<b>E</b>	2.5 <sup>5</sup>	0.67	99	2.5	16	99
<b>19</b> <sup>[85]</sup>	4 <sup>5</sup>	0.33	99	5	22	99
<b>20</b> <sup>[87]</sup>	2	2	99	/	/	/
<b>21</b> <sup>[92]</sup>	3	3	99	10	18	98

links: intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin bei RT und rechts: intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin bei 100°C; <sup>5</sup> = mol% beziehen sich auf die in Abbildung 7 dargestellten dimeren Komplexmoleküle.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, liegen die mit dem Komplex **E** erzielten Aktivitäten in der intramolekularen Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin und 2,2-Diphenylpent-4-enamin in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der bislang in der Literatur beschriebenen Referenzkomplexe **19**, **20** und **21**. Es sollte berücksichtigt werden, dass im Komplex **E** genauso wie im Komplex **19** je zwei Magnesiumzentren vorliegen, womit *de facto* jeweils die Katalysatorkonzentration mit zwei multipliziert werden müsste um eine bessere Vergleichbarkeit mit literaturbekannten mononuklearen Komplexen zu gewährleisten. Selbst unter Berücksichtigung zweier aktiver Zentren pro Komplexmolekül sind die erzielten Umsätze immernoch etwas besser als die der anderen aufgeführten Magnesium-Komplexe, was am deutlichsten wird, wenn die jeweiligen erreichten Umsätze von 2,2-Dimethylpent-4-enamin betrachtet werden (Komplex **E**: „5 mol%“ (dinuklear), 16 h, 99% Umsatz gegenüber Komplex **19**: „10 mol%“ (dinuklear), 22 h, 99% Umsatz und Komplex **21**: 10 mol%, 18 h, 98% Umsatz).

Es wird postuliert, dass die hohe Aktivität des Komplexes **E** zum Einen auf die solide sterische Ausstattung des Ligandenregimes zurückzuführen ist, die eine ausgeprägte Aggregation (MgBu<sub>2</sub> ist z. B. inaktiv in der Hydroaminierung)<sup>[85]</sup> sowie „SCHLENK-artige“ Gleichgewichte (in Abwesenheit von THF) weitgehend inhibiert. Zum Anderen könnte das variable Elektronendonormögen der Cp-Einheit, z. B. über Haptizitätsänderung in der Koordination an das Magnesiumzentrum, dazu beitragen, im Übergangszustand des insertiven Schrittes eine metallzentrierte positive Ladung besser zu stabilisieren und gleichzeitig die negative Ladungsdichte am amidischen Stickstoffatom zu erhöhen, wodurch die Aktivierungsbarriere für diesen Schritt abgesenkt werden könnte (Abbildung 8).

**Abbildung 8:** Mögliche Stabilisierung des Übergangszustandes des Insertionsschrittes durch Erhöhung der Haptizität der Cp-Einheit.

## 4 Zusammenfassung

Die dargestellten CpPN-Komplexe der 4. Gruppe wurden in systematischen Hydroaminierungsstudien für die intramolekulare Zyklisierung von terminalen Aminoalkenen eingesetzt. Als Standardsubstrate wurden  $\beta$ -geminal dialkylierte Pent-4-enamine eingesetzt. Bei 100°C waren nahezu alle eingesetzten CpPN-Alkyl- und CpPN-Amido-Komplexe des Typs  $[(\text{CpPN})\text{MR}_2\text{R}']$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  oder  $\text{NMe}_2$ ; sowie  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}' = \text{Cl}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ) aktiv in der Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin und 2,2-Diphenylpent-4-enamin. Die meisten Komplexe besaßen für Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe hohe Aktivitäten und bewirkten bei 100°C und einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% eine nahezu quantitative und hochselektive Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin nach 24 h und von 2,2-Diphenylpent-4-enamin nach 3 h. Bezüglich der Hydroaminierungsaktivität in Abhängigkeit vom Metallzentrum zeigte sich der klare Trend, dass die Zirkonium-Komplexe aktiver waren als entsprechende Komplexe des Titans und Hafniums. Anhand verschiedener CpPN-Zirkonium-Komplexe wurden Struktur-Reaktivitätsstudien durchgeführt (Aktivitätstrends mit nach 1 h bestimmten TOF-Werten als Kriterium für die katalytische Effizienz). Dabei zeigte sich der einheitliche Trend, dass gemischtsubstituierte Dineosilylmonochlorido-Spezies geringere Aktivitäten aufwiesen, während für die Trineosilyl- und Triamido-Komplexe in etwa vergleichbare Aktivitäten gefunden wurden. Kationische CpPN-Zirkonium-Komplexe wie z. B.  $[\text{LXZr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{BAR}^F]$  mit  $\text{X} = \mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{4}^*$  waren im Vergleich zu neutralen Derivaten deutlich weniger aktiv. Bezüglich der Hydroaminierungsaktivität in Abhängigkeit vom CpPN-Ligandenregime zeigte sich bei der Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin die Tendenz, dass mit steigendem sterischen Anspruch des Ligandregimes höhere Aktivitäten erzielt wurden, während für die Zyklisierung von 2,2-Diphenylpent-4-enamin die inverse Tendenz gefunden wurde. CpPN-Zirkonium-Komplexe waren nicht aktiv in der intramolekularen Hydroaminierung des nicht-THORPE-INGOLD-aktivierten Substrats Pent-4-enamin und zeigten ebenso keinerlei Aktivität bei der Zyklisierung von sekundären Aminoalkenen, wobei als repräsentativer Vertreter das relativ leicht zu zyklisierende *N*-Methyl-2,2-dimethylpent-4-enamin verwendet wurde. Viele experimentelle Befunde deuten daraufhin, dass für die durch CpPN-Komplexe der 4. Gruppe katalysierten Hydroaminierungsreaktionen ein Mechanismus angenommen werden kann, der über die *in situ* Bildung einer katalytisch aktiven Imido-Spezies führt.

Neben den CpPN-Komplexen der 4. Gruppe wurden auch die CpPN-Magnesium-Komplexe  $[\mathbf{L1MgBu}(\text{thf})]$ ,  $[\mathbf{L2MgBu}(\text{thf})_{0.5}]$ ,  $[\mathbf{L3}^*\text{MgBu}(\text{thf})]$  und  $[\mathbf{L7MgBu}]_2$  in der Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin und 2,2-Diphenylpent-4-enamin eingesetzt. Bei den THF-haltigen CpPN-Magnesium-Komplexen wurde eine inhibierende Wirkung des THFs gefunden, die bei RT auf einer Blockierung der Koordinationsstelle am Metallzentrum und bei erhöhten Temperaturen auf die Begünstigung einer „SCHLENK-artigen“ Ligandenumverteilung zurückgeführt wurde. Der dinukleare Komplex  $[\mathbf{L7MgBu}]_2$  stellte sich hingegen als hochaktiver Hydroaminierungskatalysator heraus, welcher bei RT mit einer

\*  $\mathbf{L1} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L2} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd}$ ,  $\mathbf{L4} = \text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L5} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L6} = \text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2\text{NDip}$ ,  $\mathbf{L7} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu}$ .

Katalysatorkonzentration von 2.5 mol% zu einem quantitativen Umsatz des Substrats 2,2-Diphenylpent-4-enamin nach 40 min Reaktionszeit und einem über 99%igen Umsatz des Substrats 2,2-Dimethylpent-4-enamin nach 16-stündigem Erhitzen bei 100°C führte. Der dinukleare CpPN-Magnesium-Komplex zeigt damit Aktivitäten, die in der gleichen Größenordnung liegen wie in der Literatur beschriebene Hydroaminierungskatalysatoren des Magnesiums und diese sogar übertreffen.

## 5 Literatur

- [1] Zu den bisher angewandten klassischen Methoden der Aminsynthese gehören die nukleophile Substitution von Alkylhalogeniden, die reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen, die Reduktion von Nitrilen, Aziden oder Nitroverbindungen die MICHAEL-Addition von Aminen bzw. Ammoniak an aktivierte Alkene sowie die RITTER-Reaktion: J. Seayad, A. Tillack, C.G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 795-813.
- [2] F. Pohlki, *Dissertation*, Heidelberg, **2004**.
- [3] (a) E. Haak, S. Doye, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 5, 296-303; (b) S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1069-1094.
- [4] F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104-114.
- [5] Die freie Standardreaktionsenthalpie für die Addition von Ammoniak an Ethen beträgt beispielsweise -14.7 kJ/mol: D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, 26, 349-359.
- [6] Die Addition von Ammoniak an Acetylen besitzt laut semiempirischen Rechnungen eine um ungefähr 63 kJ/mol stärker exotherme Reaktionsenthalpie als die entsprechende Addition an Ethen: T. Straub, A. Haskell, T.G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M.S. Eisen, *Organometallics* **2001**, 20, 5017-5035.
- [7] Ohne Katalysator gelingen Hydroaminierungen unter Verwendung von Hydroxylaminen oder Hydrazinen als Substrate: P.H. Cebrowski, J-G. Roveda, J. Moran, S.I. Gorelsky, A.M. Beauchemin, *Chem. Commun.* **2008**, 492-493.
- [8] D. Tzalis, C. Koradin, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6193-6195.
- [9] (a) J. Koller, R.G. Bergman, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4577-4579; (b) J. Koller, R.G. Bergman, *Organometallics* **2010**, 29, 3350-3356.
- [10] (a) S. Hong, T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673-686; (b) J. Zhao, T.J. Marks, *Organometallics* **2006**, 25, 4763-4772.
- [11] T. Straub, A. Haskell, T.G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky, M. Eisen, *Organometallics* **2001**, 20, 5017-5035.
- [12] 5. Gruppe: L.L. Anderson, J. Arnold, R.G. Bergman, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2519-2522.
- [13] 4. Gruppe: I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946.
- [14] (a) R.-Y. Lai, K. Surekha, A. Hayashi, F. Ozawa, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **2007**, 26, 1062-1068; (b) S. Burling, L.D. Field, B.A. Messerle, S.L. Rumble, *Organometallics* **2007**, 26, 4335-4343.
- [15] Bei der LEWIS-Säure-Katalyse findet die Substrataktivierung vermutlich ebenfalls durch Protonierung des Olefins statt. Mechanismus der LEWIS-Säure-Katalyse siehe: (a) X. Cheng, Y. Xia, H. Wei, B. Xu, C. Zhang, Y. Li, G. Qian, X. Zhang, K. Li, W. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1929-1936; (b) C. Michon, F. Medina, F. Capet, P. Roussel, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3293-3305.
- [16] J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodas, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. (I)* **1980**, 2732-2737.
- [17] J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195-196.
- [18] J.M. Huang, C.M. Wong, F.X. Xu, T.P. Loh, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3375-3377.
- [19] (a) J. Michaux, V. Terrasson, S. Marque, J. Wehbe, D. Prim, J.-M. Campagne, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2601-2603; (b) K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3004-3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2938-2941.
- [20] J.G. Taylor, L.A. Adrio, K.K. Hii, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1171-1175.
- [21] M. Dochnahl, K. Löhnwitz, A. Lühl, J.-W. Pissarek, M. Biyikal, P.W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* **2010**, 29, 2637-2645.
- [22] V. Taglieber, W. Hölderich, R. Kummer, W.D. Mross, G. Saladin, *DPMA*, DE3327000, **1985**.
- [23] B. Schlummer, J.F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1471-1474.
- [24] F.E. Michael, B.M. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4246-4247.
- [25] A. Takemiya, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6042-6043.
- [26] Z. Zhang, S. Du Lee, R.A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5372-5373.

- [27] (a) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4105-4108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3986; (b) T.E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-703; (c) T.E. Müller, K.C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892; (d) J.S. Yadav, A. Antony, T.S. Rao, B.V.S. Reddy, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 16-36.
- [28] P.W. Roesky, T.E. Müller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2812-2814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708-2711.
- [29] P.J. Walsh, A.M. Baranger, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708-1719.
- [30] P.L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5459-5460.
- [31] (a) E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3584-3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3389-3391; (b) I. Bytschkov, S. Doye, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3715-3718.
- [32] A. Heutling, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1961-1964.
- [33] A. Heutling, F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3059-3071.
- [34] A. Tillack, I.G. Castro, C.G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2646-2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2541-2543.
- [35] V. Khedar, A. Tillack, M. Beller, *Org. Lett.* **2003**, *25*, 4767-4770.
- [36] (a) C. Li, R.K. Thomson, B. Gillon, B.O. Patrick, L.L. Schafer, *Chem. Commun.* **2003**, 2462-2463; (b) Z. Zhang, L.L. Schafer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4733-4736.
- [37] Review: (a) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946; (b) S. Doye, *Synlett* **2004**, *10*, 1653-1672; neuere Veröffentlichungen zur Hydroaminierung von Alkinen/Allenen: (c) H. Kim, T. Livinghouse, P.H. Lee, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2525-2529.
- [38] P.D. Knight, I. Munslow, P.N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Chem. Commun.* **2004**, 894-895.
- [39] D.V. Gribkov, K.C. Hultsch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5659-5663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5542-5546.
- [40] (a) J.A. Bexrud, J.D. Beard, D.C. Leitch, L.L. Schafer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1959-1962;  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in der Hydroaminierung von Allenen: (b) L. Ackermann, R.G. Bergman, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1475-1478.
- [41] Die Geschwindigkeit der Ringschlussreaktionen erfolgt gemäß den BALDWIN-Regeln bevorzugt in der Reihe  $7 < 6 < 5$ : J.E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734-736.
- [42] THORPE-INGOLD-aktivierte Substrate zeigen aufgrund geminaler Disubstitution in  $\beta$ -Stellung zur Aminofunktion eine Abnahme der konformativen Freiheitsgrade zu Gunsten der präferierten Bildung von Reaktivkonformeren, bei denen sich Alken und Aminofunktion in räumlicher Nähe zueinander befinden.
- [43] (a) J. Hannedouche, I. Aillaud, J. Collin, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2008**, 3552-3554; (b) A.L. Gott, A.J. Clarke, G.J. Clarkson, P. Scott, *Organometallics* **2007**, *26*, 1729-1737.
- [44] D.A. Watson, M. Chiu, R.G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 4731-4733.
- [45] (a) M.C. Wood, D.C. Leitch, S. Yeung, J.A. Kozak, L.L. Schafer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 358-362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 354-360; kürzlich erschienener Übersichtsartikel über chirale biaryl-basierte Zirkonium-Komplexe: (b) G. Zi, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 68-75.
- [46] (a) H. Kim, P.H. Lee, T. Livinghouse, *Chem. Commun.* **2005**, 5205-5207; (b) H. Kim, Y.K. Kim, J. H. Shim, M. Kim, M. Han, T. Livinghouse, P. H. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2609-2628.
- [47] S. Majumder, A.L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1174-1177.
- [48] (a) R.O. Ayinla, T. Gibson, L.L. Schafer, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 50-60; (b) R.K. Thompson, J.A. Bexrud, L.L. Schafer, *Organometallics* **2006**, *25*, 4069-4071; (c) J.A. Bexrud, L.L. Schafer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 361-363; (d) Q. Wang, H. Song, G. Zi, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1583-1591.
- [49] (a) J.A. Bexrud, C. Li, L.L. Schafer, *Organometallics* **2007**, *26*, 6366-6372; (b) T. Janssen, R. Severin, M. Diekmann, M. Friedemann, D. Haase, W. Saak, S. Doye, R. Beckhaus, *Organometallics* **2010**, *29*, 1806-1817; (c) G. Zi, F. Zhang, X. Liu, L. Ai, H. Song, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 730-739.
- [50] L. Ackermann, L.T. Kaspar, A. Althammer, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1975-1978.
- [51] J. Cho, T.K. Hollis, T.R. Helgert, E.J. Valente, *Chem. Commun.* **2008**, 5001-5003.
- [52] A.L. Gott, A.J. Clarke, G.J. Clarkson, P. Scott, *Chem. Commun.* **2008**, 1422-1424.
- [53] M.A. Antunes, R.F. Munhá, L.G. Alves, L.L. Schafer, A.M. Martins, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2-6.
- [54] Die Zyklisierung von Aminoheptenen führt i. d. R. zur Bildung von Hydroaminalkylierungsprodukten, da die CH-Aktivierung unter Bildung eines Sechserings gegenüber der zum Siebenering führenden Hydroaminierung bevorzugt ist. Bei Hydroaminalkylierungsreaktionen wird die  $\alpha$ -CH-Bindung eines primären oder sekundären Amins aktiviert und an eine C-C-Doppelbindung addiert, wodurch die Amine in der  $\alpha$ -Position alkyliert werden. Review über katalytische Hydroaminalkylierungsreaktionen: (a) P.W. Roesky, *Angew. Chem.* **2009**, *129*, 4988-4990; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4892-4894; Komplexe der 4. Gruppe in der

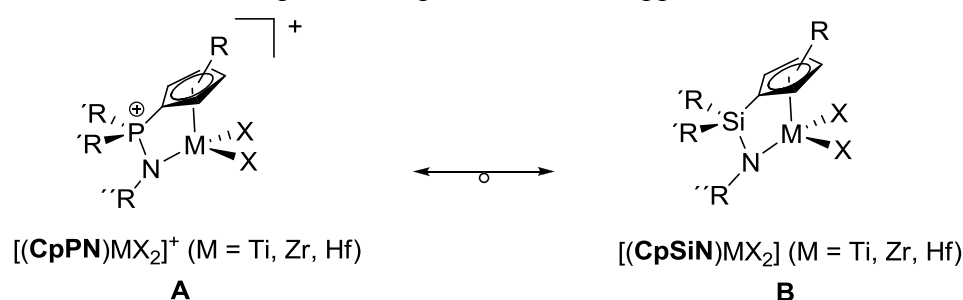
- Hydroaminalkylierung: (b) J.A. Bexrud, P. Eisenberger, D.C. Leitch, P.R. Payne, L.L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2116-2118; (c) R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2683-2686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1153-1156; (d) R. Kubiak, I. Prochnow, S. Doye, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1173-1176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1153-1156; (e) T.K. Panda, H. Tsurugi, K. Pal, H. Kaneko, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, *29*, 34-37; Komplexe der 5. Gruppe in der Hydroaminalkylierung: (f) P. Eisenberger, R.O. Ayinla, J.M.P. Lauzon, L.L. Schafer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8511-8515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8361-8365.
- [55] A.L. Reznichenko, K.C. Hultzsich, *Organometallics* **2010**, *29*, 24-27.
- [56] D.C. Leitch, P.R. Payne, C.R. Dunbar, L.L. Schafer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18246-18247.
- [57] Y.-C. Hu, C.-F. Liang, J.-H. Tsai, G.P.A. Yap, Y.-T. Chang, T.-G. Ong, *Organometallics* **2010**, *29*, 3357-3361.
- [58] K. Manna, A. Ellern, A.D. Sadow, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 339-341.
- [59] (a) E. Smolensky, M. Kapon, M.S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *26*, 4510-4527; (b) E. Smolensky, M. Kapon, M.S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *24*, 5495-5498; aktuelles Anwendungsbeispiel aus der Seltenerdmetallchemie (c) A.L. Reznichenko, H.N. Nguyen, K.C. Hultzsich, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9168-9171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8984-8987.
- [60] (a) M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275-294; (b) M.R. Gagné, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109; Reviews: (c) S. Hong, T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686; (d) G. Zi, *Dalton Trans.* **2009**, 9101-9109.
- [61] (a) S. Tian, V.M. Arredondo, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 2568-2570; (b) V.M. Arredondo, S. Tian, F.E. McDonald, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3633-3639; (c) T.K. Panda, C.G. Hrib, P.G. Jones, J. Jenter, P.W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270-4278; (d) A.M. Seyam, B.D. Stubbart, T.R. Jensen, J.J. O'Donnell III, C.L. Stern, T.J. Marks, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4029-4035; CGCs der Actinoide in der Hydroaminierung: (e) B.D. Stubbart, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4253-4271; (f) B.D. Stubbart, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4836-4838; (g) S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3441-3458.
- [62] B.D. Stubbart, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149-6167.
- [63] (a) M.A. Esteruelas, A.M. López, A.C. Mateo, E. Onate, *Organometallics* **2006**, *25*, 1448-1460; (b) M.L. Buil, A. Esteruelas, A.M. López, A.C. Mateo, E. Onate, *Organometallics* **2007**, *26*, 554-565.
- [64] F. Pohlki, I. Bytschkov, H. Siebeneicher, A. Heutling, W.A. König, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1967-1972.
- [65] A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3011-3013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2951-2953.
- [66] Y. Shi, C. Hall, J.T. Ciszewski, C. Cao, A.L. Odom, *Chem. Commun.* **2003**, 586-587.
- [67] S. Majumder, A.L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1174-1177.
- [68] H. Wang, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3772-3779.
- [69] K. Gräbe, F. Pohlki, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *11*, 2499-2503.
- [70] B.D. Stubbart, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6149-6167.
- [71] A.L. Gott, G.J. Clarkson, R.J. Deeth, M.L. Hammond, C. Morton, P. Scott, *Dalton Trans.* **2008**, 2983-2990.
- [72] B.F. Straub, R.G. Bergman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4768-4771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1288-1290.
- [73] F. Pohlki, S. Doye, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2361-2364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305-2308.
- [74] Isolierung der Zwischenstufe als OPMe<sub>3</sub>-Addukt: J.S. Johnson, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923-2924.
- [75] L. Ackermann, R.G. Bergman, R.N. Loy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11956-11963; siehe auch hier zitierte Literatur.
- [76] (a) K. Weitershaus, B.D. Ward, R. Kubiak, C. Müller, H. Wadepohl, S. Doye, L.H. Gade, *Dalton Trans.* **2009**, 4586-4602; (b) H. Wang, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3772-3779.
- [77] S. Tobisch, *Dalton Trans.* **2006**, 4277-4285.
- [78] D.C. Leitch, C.S. Turner, L.L. Schafer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6526-6530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6382-6386.
- [79] C.E. Petrisor, E. Gómez-Bengoa, E. Royo, T. Cuenca, *Organometallics* **2009**, *28*, 4165-4169.
- [80] S. Tobisch, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8590-8602.
- [81] C. Müller, R. Koch, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10430-10436.
- [82] L.E.N. Allan, G.J. Clarkson, D.J. Fox, A.L. Gott, P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15308-15320.
- [83] J. Cho, T.K. Hollis, E.J. Valente, J.M. Trate, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 373-377.
- [84] (a) M.R. Crimmin, I.J. Casely, M.S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042-2043; (b) S. Datta, P.W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* **2007**, *26*, 4392-4394; (c) F. Buch, S. Harder, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 169-177; (d) A.G.M. Barrett, M.R. Crimmin, M.S. Hill, P.A. Procopiou, *Proc. Roy. Soc. A* **2010**, *466*, 927-963; (e) A.G.M. Barrett, T.C. Boorman, M.R. Crimmin, M.S. Hill, G. Kociok-Köhn, P.A. Procopiou, *Chem. Commun.* **2008**, 5206-5208; (f) M. Arrowsmith, M.S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2009**, *28*, 1730-1738.

- [85] P. Horrillo-Martinez, K.C. Hultzs, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2054-2056.
- [86] A.G.M. Barrett, I.J. Casely, M.R. Crimmin, M.S. Hill, J.R. Lachs, M.F. Mahon, P.A. Procopiu, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4445-4453.
- [87] M.R. Crimmin, M. Arrowsmith, A.G.M. Barrett, I.J. Caseley, M.S. Hill, P.A. Procopiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9670-9685.
- [88] A.G.M. Barrett, C. Brinkmann, M.R. Crimmin, M.S. Hill, P. Hunt, P.A. Procopiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12906-12907.
- [89] (a) M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 275-294; (b) D.V. Gribkov, K.C. Hultzs, *Chem. Commun.* **2004**, 730-731; (c) K.C. Hultzs, F. Hampel, T. Wagner, *Organometallics* **2004**, 23, 2601-2612.
- [90] Referenzverschiebungen siehe Abschnitt CpPN-Komplexe des Magnesiums oder im Experimentellen Teil.
- [91] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-990.
- [92] X. Zhang, T.J. Emge, K.C. Hultzs, *Organometallics* **2010**, 29, 5871-5877.

# Zusammenfassung

## Einleitung

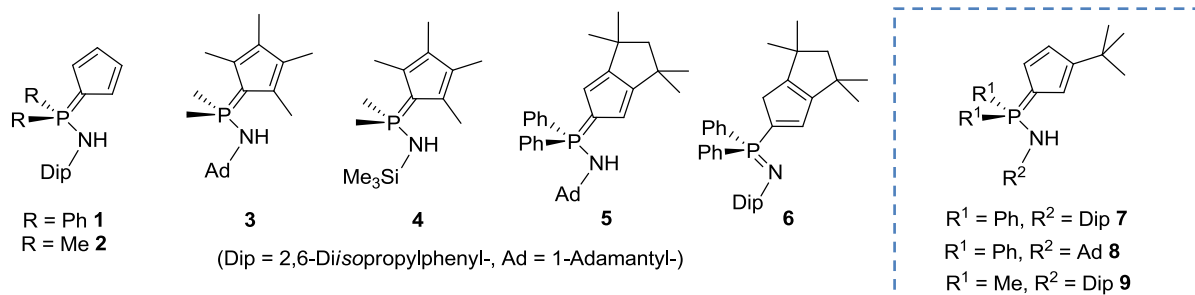
„Constrained-Geometry-Komplexe“ (CGCs) der 4. Gruppe mit Cyclopentadienylsilylamido-Liganden (CpSiN) gehören zu einer der am besten untersuchten Klasse speziell abgestimmter organometallischer Verbindungen, die als hochaktive Olefinpolymerisationskatalysatoren bereits industrielle Anwendung gefunden haben. Bei der Optimierung der katalytischen Eigenschaften spielen Ligandmodifikationen eine Schlüsselrolle. Im eigenen Arbeitskreis wurde mit den Cyclopentadienylphosphazen-Ligandensystemen (CpPN) eine neue Ligandklasse für CGCs entwickelt, deren kationische Derivate der 4. Gruppe **A** isoelektronisch zu neutralen CpSiN-Komplexen der 4. Gruppe **B** sind.



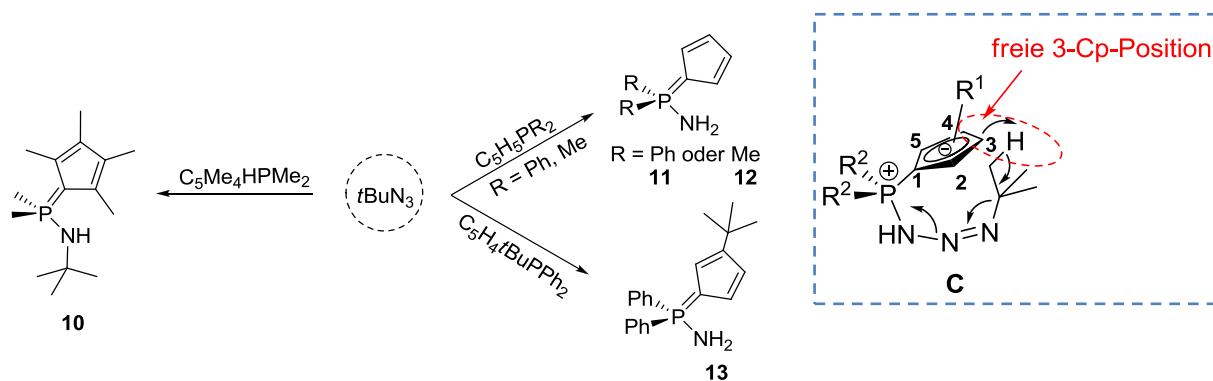
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Synthese von Komplexen mit diesen chelatisierenden, monoanionischen Cyclopentadienylphosphazen-Liganden. Kapitel 1 widmet sich der Synthese und Charakterisierung der Liganden bzw. deren Alkalimetallverbindungen und Cp-Phosphin-Vorläufern. In den Kapiteln 2 (Zirkonium), 3 (Titan) und 4 (Hafnium) werden Syntheserouten zur Darstellung von Cyclopentadienylphosphazen-Komplexen der 4. Gruppe beschrieben. Die Kapitel 5 (Aluminium) und 6 (Magnesium) beschäftigen sich mit der Darstellung entsprechender Hauptgruppenmetallverbindungen. Die Synthese von Titan-Komplexen mit den zu monoanionischen CpPN-Systemen strukturell verwandten dianionischen Cyclopentadienylphosphoraniminato-Liganden  $[\text{C}_5\text{R}_4\text{PR}_2\text{N}]^{2-}$  wird in Kapitel 7 besprochen. In Kapitel 8 wird eine neue Synthesemethode zur Darstellung von Cyclopentadienylphosphazen-Liganden über eine „anionische Variante“ der STAUDINGER-Reaktion aufgezeigt. Zugleich wird mit der Substanzklasse der Cyclopentadienyl-Phosphazido-Komplexe ein neues Ligandmotiv und dessen Komplexierung an Alkalimetalle und Zirkonium vorgestellt. Schließlich befassen sich die Kapitel 9 und 10 mit der Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Funktionsmoleküle in der Polymerisationskatalyse und der Olefin-Hydroaminierung.

## Kapitel 1: CpPN-Ligandensysteme

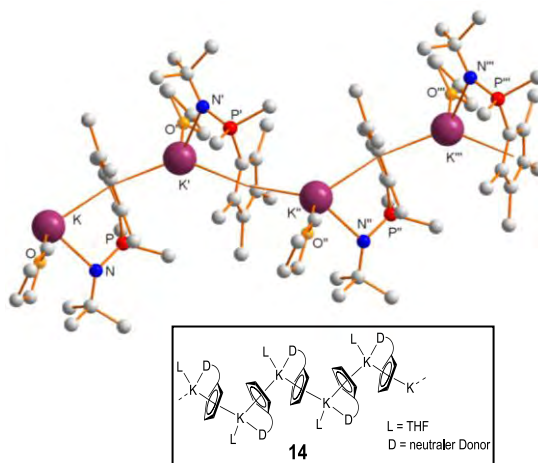
CpPN-Liganden lassen sich durch STAUDINGER-Reaktionen von Cyclopentadienylphosphin-Derivaten mit entsprechenden organischen Aziden darstellen. In der vorliegenden Arbeit wurden die etablierten CpPN-Ligandtypen **1-6** durch  $C_1$ -symmetrische CpPN-Liganden mit *tert*-butylsubstituierten Cp-Einheiten **7**, **8** und **9** ergänzt, wobei alle drei neuen Liganden in ihrer protonierten Form kristallographisch als Aminophosphorane charakterisiert wurden.



Des Weiteren wurde das Reaktivitätsmuster von *tert*-Butylazid gegenüber einer Reihe verschieden aufgebauter Cyclopentadienylphosphine untersucht.



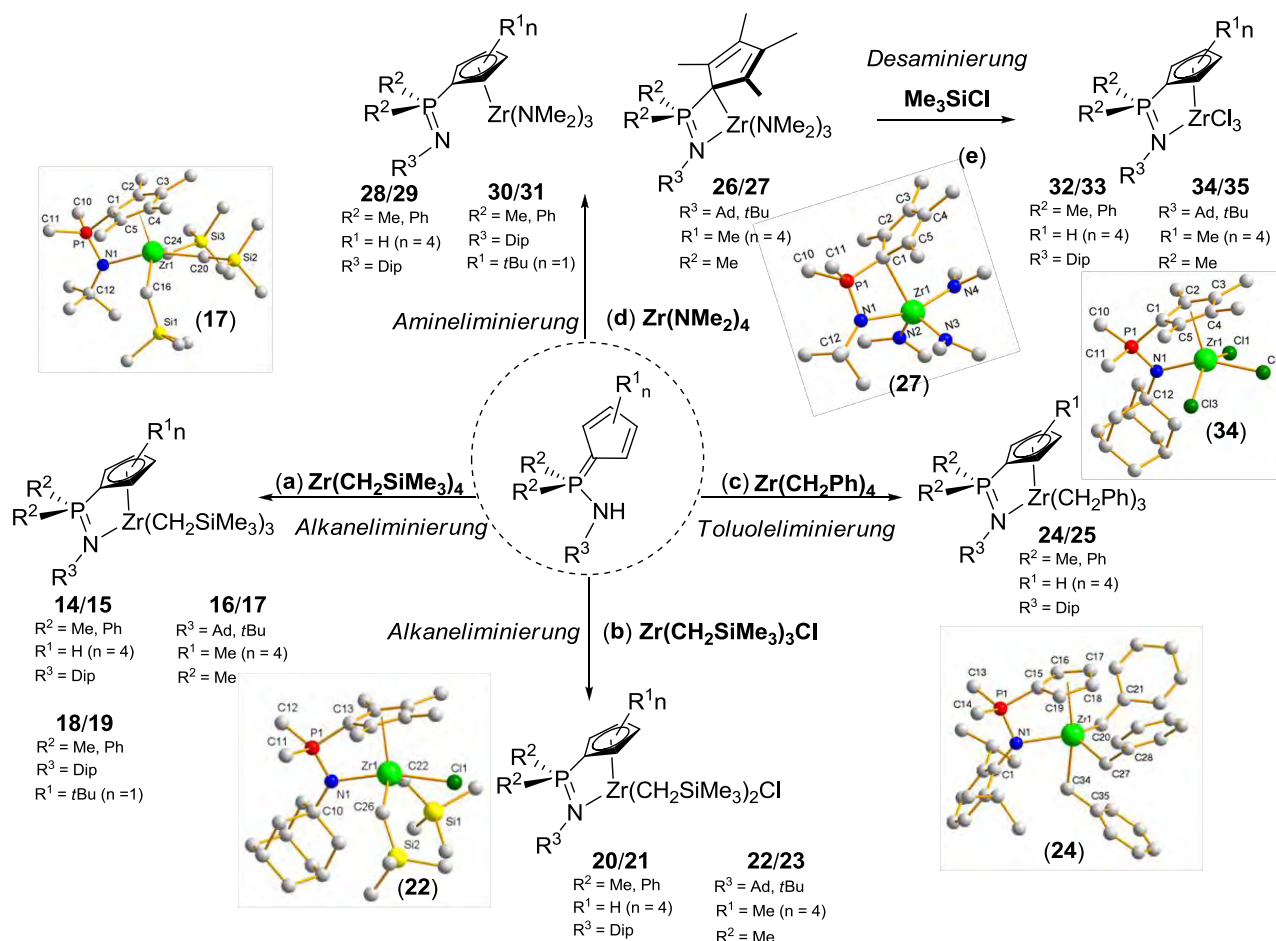
Bei der Reaktion zwischen *tert*-Butylazid und  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$  wurde mit dem Liganden **10** das Reaktionsprodukt einer regulären STAUDINGER-Reaktion erhalten. Hingegen wurden bei den analogen Reaktionen mit Cyclopentadienylphosphinen, die in 3- oder 4-Position unsubstituiert sind ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{PR}_2$ ;  $R = \text{Ph, Me}$  und  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPPh}_2$ ) als Reaktionsprodukte die *P*- $\text{NH}_2$ -Aminophosphorane **11-13** charakterisiert. Durch Deuterierungsexperimente, unter Verwendung von  $\text{d}^9$ -*t*BuN<sub>3</sub> als Azidpräkursor, wurden Hinweise darauf gefunden, dass die *iso*-Buten/ $\text{N}_2$ -Eliminierung durch eine intramolekulare Protonenübertragung von der *tert*-Butylgruppe auf die Cp-Einheit (C) eingeleitet wird. Für die Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PR}_2\text{NH}_2$  ( $R = \text{Ph}$  **11**,  $\text{Me}$  **12**) konnten erstmalig repräsentative Vertreter dieser Substanzklasse über eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Weiterhin wurde mit der kristallographischen Charakterisierung der Kaliumverbindung  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu})\text{K}(\text{thf})]_\infty$  **14** erstmals das Strukturmotiv für eine CpPN-Alkalimetallverbindung aufgeklärt. Dabei wurde eine zickzackförmige „head-to-tail“ verbrückte Kolumnarstruktur gefunden, in welcher der CpPN-Ligand neben der chelatartigen  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination zusätzlich als verbrückender Ligand zwischen zwei Kaliumatomen fungiert.





## Kapitel 2: CpPN-Komplexe des Zirkoniums

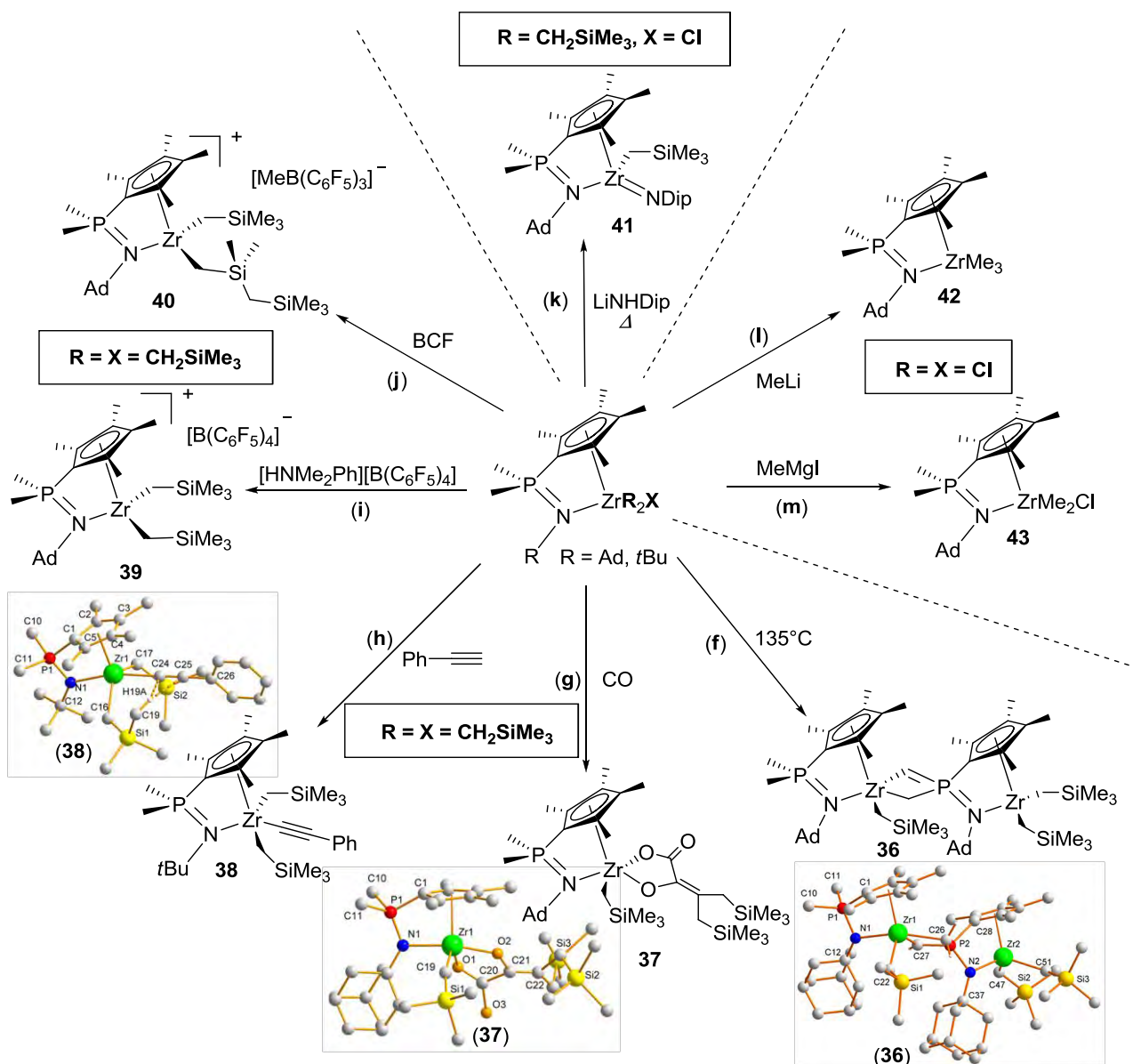
Die Darstellung von CpPN-Zirkonium-Komplexen gelang über Metallierungsreaktionen unter Verwendung der Präkursoren  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (**a**),  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$  (**b**),  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (**c**) und  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (**d**).



Während die Umsetzungen mit den Neosilyl-Vorläufern  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (**a**) und  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$  (**b**) sowie mit dem Amido-Präkursor  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (**d**) bei RT zu vollständigen Umsetzungen aller eingesetzten Liganden führten, waren die Reaktionen mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  auf die acidesten Ligandensysteme mit unsubstituierten Cp-Einheiten beschränkt und mussten unter deutlich härteren Reaktionsbedingungen durchgeführt werden (80°C, exc.  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ ). Als Reaktionsprodukte der Alkan- und Toluoleliminierungsreaktionen wurden die Trineosilyl-CpPN-Komplexe **14-19**, die Monochloridodineosilyl-Komplexe **20-23** sowie die Tribenzyl-Spezies **24** und **25** erhalten. Im Festkörper wurde in allen soeben genannten Komplexen *via* Kristallstrukturanalyse eine chelatartige  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden gefunden. Im Gegensatz dazu wurden als Reaktionsprodukte der Amineliminierungsreaktionen (**d**) in Abhängigkeit von den eingesetzten Ligandensystemen entweder  $\eta^5$ -Cp-kordinierte Halbsandwich-Komplexe **28-31** oder  $\eta^1:\eta^1$ -kordinierte CGCs **26** und **27** gefunden. Die Triamido-CpPN-Komplexe konnten unabhängig vom präferierten Koordinationsmodus des CpPN-Liganden durch Umsetzung mit einem Überschuss  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (**e**) in die entsprechenden  $\eta^5:\eta^1$ -kordinierten Trichlorido-Spezies **32-35** überführt werden. Insgesamt wurden über die genannten Syntheserouten der Alkan- und Toluoleliminierung sowie der Reaktionssequenz aus Amineliminierung und Desaminierung 23 CpPN-Komplexe

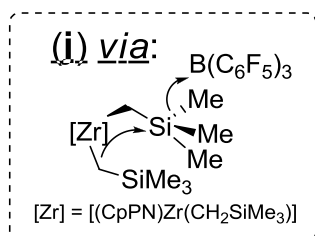
des Zirkoniums dargestellt sowie vollständig charakterisiert, wovon 18 Verbindungen zudem kristallographisch charakterisiert werden konnten.

Mit den unterschiedlich substituierten CpPN-Komplexen wurden verschiedene Reaktivitätsstudien durchgeführt. Ein Schwerpunkt lag dabei auf Umsetzungen der Verbindungen auf Basis des Liganden  $C_5Me_4PMe_2NAd$  (**3**). Zunächst wurde der *Trineosilyl*-Komplex  $[(C_5Me_4PMe_2NAd)Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  als Feststoff bei  $135^\circ C$  erhitzt (**f**). Dabei wurde eine selektive Zersetzungsreaktion unter Bildung des dinuklearen Phosphoniomethylen-CpPN-Komplexes **36** beobachtet. Nach Einleiten von CO in eine toluolische Lösung der *Trineosilyl*-Spezies (**g**) konnte mit der Verbindung **37** ein CO-Insertionsprodukt charakterisiert werden, in welchem neben einer noch intakten *Neosilyl*-Gruppe das Dianion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten-2-Hydroxy-Carbonsäure an das Zirkoniumatom koordiniert ist. Eine derartige Kupplung dreier CO-Bausteine zu einem Wertstoff ist ohne Präzedenz in der Literatur.



Bei der Umsetzung der *Trineosilyl*-Spezies  $[(C_5Me_4PMe_2NtBu)Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  mit 3 eq Phenylacetylen (**h**) wurde bei RT überraschenderweise nur die Protolyse einer

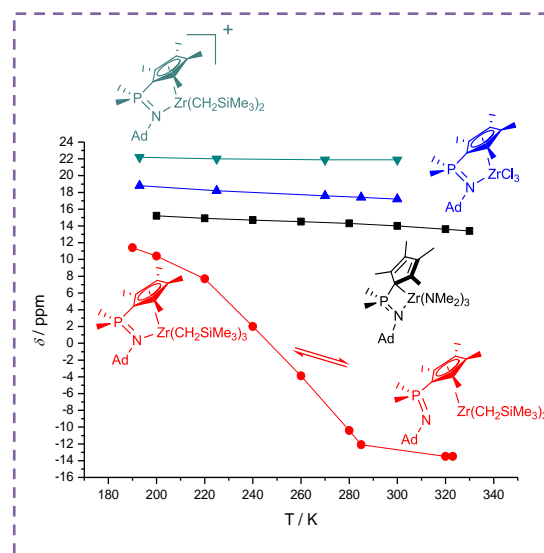
zirkoniumgebundenen *Neosilyl*-Gruppe beobachtet, wobei der Komplex **38** mit terminal gebundener, linearer Ethinyl-Gruppe erhalten wurde. Für Reaktionen mit Perfluorarylen zur Generierung kationischer Spezies wurde erneut der *Trineosilyl*-Komplex  $[(C_5Me_4PMe_2NAd)Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  verwendet. Bei der Umsetzung mit  $[NMe_2HPh][B(C_6F_5)_4]$  (**i**) wurde die selektive Abstraktion einer Alkylgruppe unter Bildung eines *outer-sphere*-Ionenpaares **39** beobachtet. Eine unerwartete Reaktion, die in dieser Form



bisher nur für Seltenerdmetall-Komplexe beschrieben wurde, zeigte sich bei der analogen Umsetzung mit  $B(C_6F_5)_3$  (**j**). Durch die aufgrund der äußerst sperrigen *Neosilyl*-Gruppen stark beanspruchte Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms war das  $B(C_6F_5)_3$  bei RT nicht zu einer Abstraktion einer *Neosilyl*-Einheit befähigt. Als Reaktionsprodukt wurde statt dessen das Umlagerungsprodukt **40** erhalten, welches vermutlich durch eine

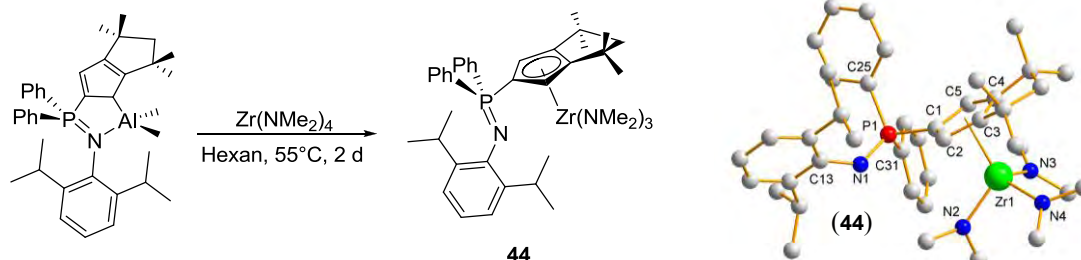
$B(C_6F_5)_3$  vermittelte, intramolekulare nukleophile Substitution einer siliciumgebundenen Methyl-Gruppe durch eine *Neosilyl*-Einheit gebildet wurde. Durch salzmetathetische Umsetzung des Monochloridodineosilyl-Komplexes  $[(C_5Me_4PMe_2NAd)Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$  mit LiHNDip (**k**) und anschließender thermisch induzierter  $\alpha$ -Eliminierung konnte die Imido-Spezies **41** erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Für die Darstellung von Methyl-Spezies wurden ausgehend von dem Trichlorido-Komplex  $[(C_5Me_4PMe_2NAd)ZrCl_3]$  Alkylierungsreaktionen mit MeLi (**l**) und MeMgI (**m**) durchgeführt. Dabei wurden drastische Reaktivitätsunterschiede gefunden, die im Falle des Einsatzes von MeLi (3 eq) zur Dreifachsubstitution unter Bildung der Trimethyl-Spezies **42** führten, während bei der Reaktion mit MeMgI (3 eq) bei RT eine hochselektive Zweifachsubstitution unter Bildung von **43** beobachtet wurde.

Bei VT- $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des *Trineosilyl*-CpPN-Komplexes  $[(C_5Me_4PMe_2NAd)Zr(CH_2SiMe_3)_3]$  (rot) wurde im Gegensatz zu den Messresultaten bei entsprechenden monokationischen *Dineosilyl*- (cyan) und neutralen Trichlorido- (blau) sowie Triamido-Komplexen (schwarz) eine starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Signals im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum gefunden. Eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit wurde auch für die Resonanzen der *Trineosilyl*e mit den anderen CpPN-Liganden gefunden. Diese Beobachtung konnte durch die Annahme eines auf der NMR-



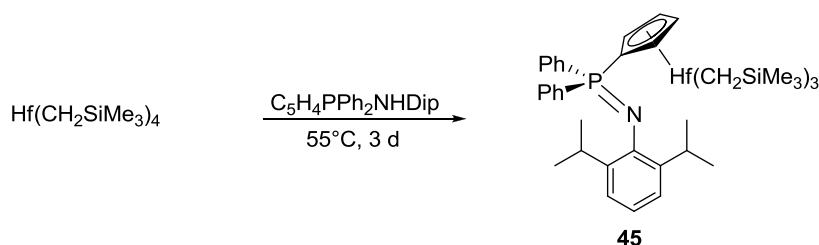
Zeitskala schnellen Koordinations-Dissoziations-Gleichgewichtes des Phosphazenen-Donors erklärt werden. Mit Hilfe einer nichtlinearen Regressionsanalyse wurde für das Gleichgewicht zwischen einer  $\eta^5:\eta^1$ - und einer  $\eta^5$ -Koordination des CpPN-Liganden in den untersuchten CpPN-*Neosilyl*-Komplexen bei RT  $\Delta G$ -Werte zwischen  $-5.9 \pm 1.8$  kJ/mol bis  $3.3 \pm 3.1$  kJ/mol ermittelt.

CpPN-Zirkonium-Komplexe mit Cp<sup>TM</sup>-basierten Liganden (**5**, **6**) konnten aufgrund deren geringer kinetischer Acidität und der generell unselektiv ablaufenden Salzmetathesereaktionen über keinen der klassischen Synthesewege dargestellt werden. Die Synthese und Charakterisierung der Triamido-Spezies **44** gelang dennoch über eine elegante Transmetallierungsreaktion ausgehend vom entsprechenden CpPN-Aluminium-Komplex mit Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

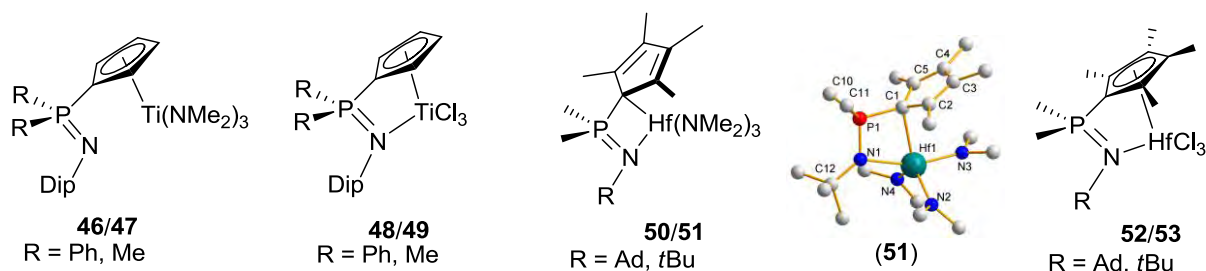


### Kapitel 3 und 4: CpPN-Komplexe des Titans und Hafniums

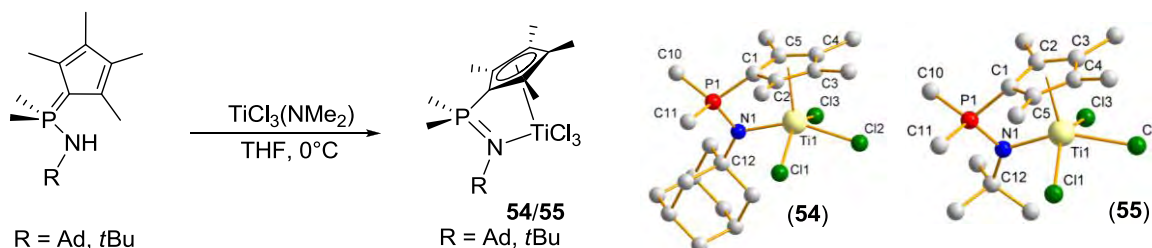
Die Übertragung der in der CpPN-Zirkoniumchemie etablierten Metallierungsreaktionen auf die Synthese der entsprechenden Komplexe mit den homologen Elementen Titan und Hafnium bereitete einige Schwierigkeiten. Bei den versuchten Alkaneliminierungsreaktionen zeigte sich, dass die homoleptischen *Neosilyl*-Derivate M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (M = Ti, Hf) eine deutlich geringere Reaktivität als die entsprechende Zirkoniumverbindung aufwiesen. Nur im Falle der Umsetzung von Hf(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit dem relativ aciden CpPN-Liganden C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip konnte durch Anwendung relativ harscher Reaktionsbedingungen eine Umsetzung beobachtet und schließlich der betreffende *Trineosilyl*-Komplex **45** isoliert und charakterisiert werden.



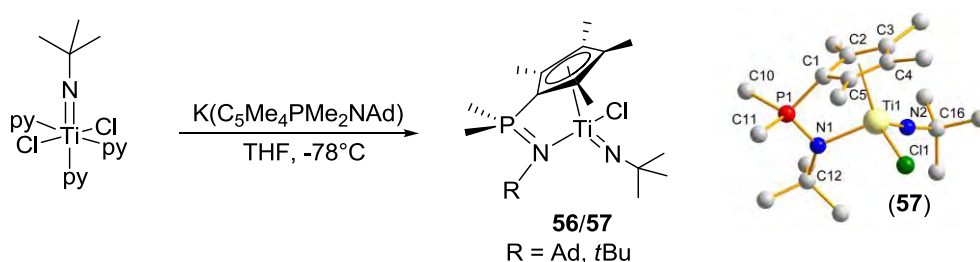
Im Gegensatz zur homologen Zirkonium-Spezies konnten für **45** keine Hinweise auf eine dynamische Isomerisierung gefunden werden. Die NMR-Spektren indizierten das Vorliegen eines  $\eta^5$ -Cp-kordinierten CpPN-Liganden. Eine deutlich höhere Reaktivität als die homoleptischen *Neosilyle* wiesen die homoleptischen Amido-Präkursoren M(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (M = Ti, Hf) auf. Durch die in der CpPN-Zirkoniumchemie etablierte Reaktionssequenz aus Amineliminierung und Desaminierung (bzw. Chlorierung) mit Me<sub>3</sub>SiCl konnten die CpPN-Titan-Komplexe **46-49** und die CpPN-Hafnium-Komplexe **50-53** dargestellt und charakterisiert werden. Bei der kristallographischen Charakterisierung der Triamido-Komplexe **46**, **47**, **50** und **51** wurden die jeweils gleichen Koordinationsmodi wie für die entsprechenden CpPN-Zirkonium-Komplexe gefunden.



Die homoleptischen Titanamide  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  besaßen keine ausreichende Reaktivität für die Metallierung von CpPN-Liganden mit alkylsubstituierten Cp-Einheiten. Aus diesem Grund wurde mit dem Titan-Präkursor  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  ein Reagenz für Metallierungsreaktionen etabliert, welches durch seine erhöhte kinetische Basizität bereits bei RT in THF zu einem quantitativen Umsatz der Liganden  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHR}$  ( $R = \text{Ad, } t\text{Bu}$ ) führte. Auf diese Weise gelang die einstufige Synthese entsprechender Trichlorido-Spezies **54** und **55**, welche u. a. kristallographisch charakterisiert werden konnten.



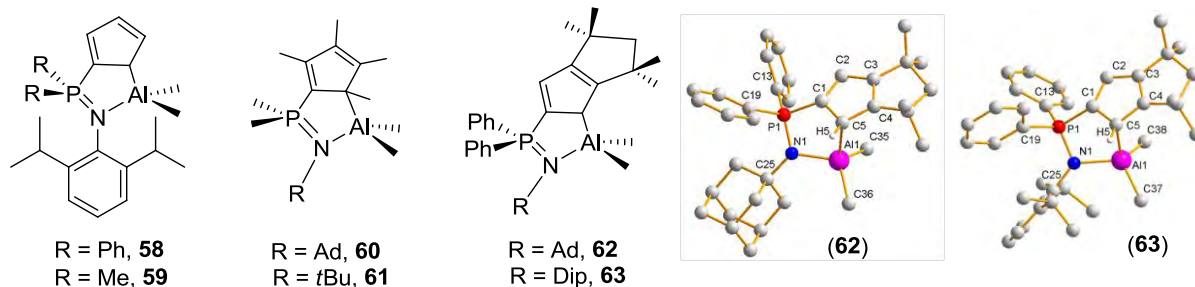
Durch die Umsetzung des Imido-Präkursors  $[\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  mit den Kaliumverbindungen der CpPN-Liganden  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHR}$  ( $R = \text{Ad, } t\text{Bu}$ ) gelang die einstufige Synthese zweier Imido-CpPN-Titan-Komplexe **56** und **57**. Der Komplex **57** konnte als repräsentativer Vertreter dieser Substanzklasse und als erster Imido-Komplex der 4. Gruppe mit "echtem" CGC-Ligandmotiv kristallographisch charakterisiert werden. Dabei wurde ein CGC mit  $\eta^5:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden gefunden, in dem zusätzlich eine *tert*-Butylimido-Einheit über eine formale Dreifachbindung am Titanatom gebunden ist.



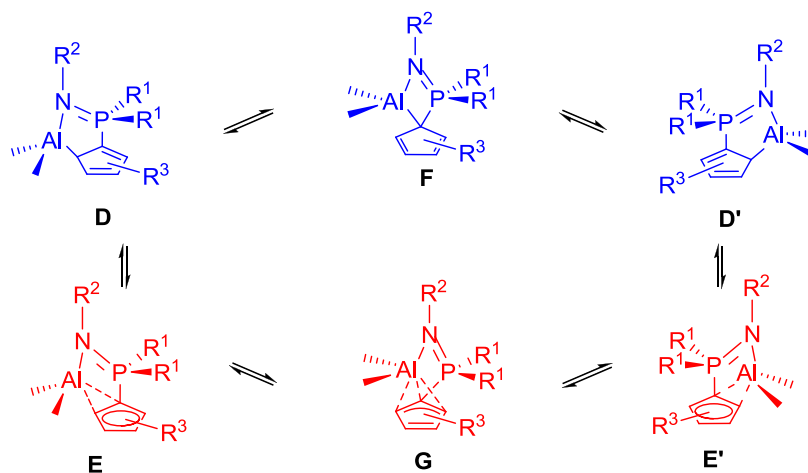
## Kapitel 5: CpPN-Komplexe des Aluminiums

Die Dimethyl-CpPN-Aluminium-Komplexe **58-63** konnten *via* Methaneliminierung durch Umsetzung der entsprechenden protonierten Liganden mit  $\text{AlMe}_3$  dargestellt werden. Mit Ausnahme der Reaktionen mit den sterisch besonders anspruchsvollen  $\text{Cp}^{\text{TM}}$ -basierten Liganden, bei denen die Reaktionsmischungen zusätzlich erhitzt werden mussten, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, verliefen alle Umsetzungen bereits bei RT quantitativ.





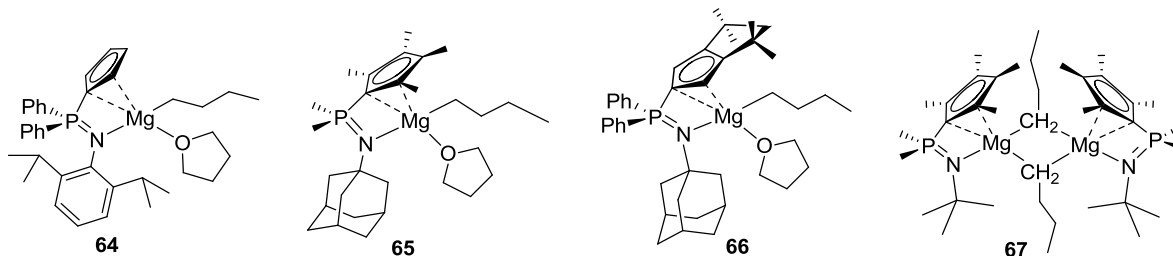
Alle dargestellten CpPN-Aluminium-Komplexe zeigten eine hohe thermische Stabilität und konnten mit Ausnahme von **59** kristallographisch charakterisiert werden. In den Kristallstrukturen wurde durchgehend ein  $\eta^1:\eta^1$ -Koordinationsmodus des CpPN-Liganden an das Aluminiumzentrum gefunden, wobei die Verknüpfung mit der Cp-Einheit über das zum Brückenkopfatom (*ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atom) benachbarte Kohlenstoffatom (C<sub>Cp</sub>(2)) beobachtet wurde. In Lösung zeigten alle Komplexe aufgrund dynamischer Umlagerungsprozesse  $C_s$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala.



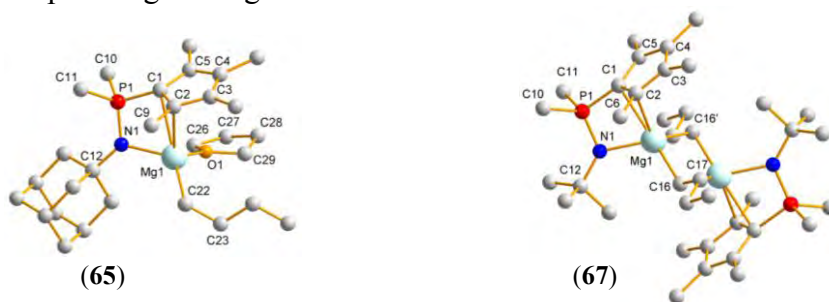
Über VT- $^1\text{H}$ -NMR- und VT- $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie wurden die Molekülstrukturen in Lösung untersucht. Dabei wurden deutliche Hinweise darauf gefunden, dass bei dem dynamischen Prozess, der zur  $C_s$ -Symmetrie auf der NMR-Zeitskala führt, eine symmetrische Spezies durchlaufen wird, bei welcher der Cp-Ring entweder  $\eta^1$ - (**F**) oder  $\eta^3$ - (**G**) an das Aluminium koordiniert ist. Die Ergebnisse der VT- $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie sprechen dafür, dass in toluolischer Lösung bei hohen Temperaturen überwiegend tetraedrisch koordinierte ( $\delta_{\text{Al}} = 151.2\text{--}156.5$  ppm), bei niedrigen Temperaturen hingegen hauptsächlich penta- oder hexakoordinierte Aluminiumspezies vorliegen ( $\delta_{\text{Al}} = 60.6\text{--}62.5$  ppm). Auf dieser Basis wird ein Umlagerungsmechanismus postuliert, der bei hohen Temperaturen durch [1,5]-sigmatrope Umlagerungen (**D**  $\leftrightarrow$  **F**  $\leftrightarrow$  **D'**) und bei niedrigen Temperaturen durch haptotrope  $\eta^2 \leftrightarrow \eta^3 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerungen (**E**  $\leftrightarrow$  **G**  $\leftrightarrow$  **E'**) dominiert wird, wobei für die Spezies **D** und **E** aufgrund der NMR-spektroskopischen Befunde eine vorgelagerte haptotrope  $\eta^1 \leftrightarrow \eta^2$ -Umlagerung angenommen wird.

## Kapitel 6: CpPN-Komplexe des Magnesiums

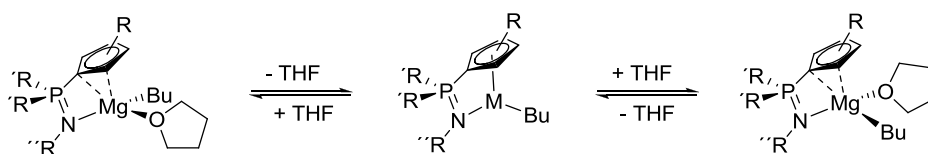
Durch Umsetzung der protonierten Liganden **1**, **3**, **5** und **10** mit jeweils 1 eq kommerziell erhältlichem  $\text{MgBu}_2$  gelang die Synthese einer Reihe von CpPN-Magnesium-Halbsandwich-Komplexen **64-67**.



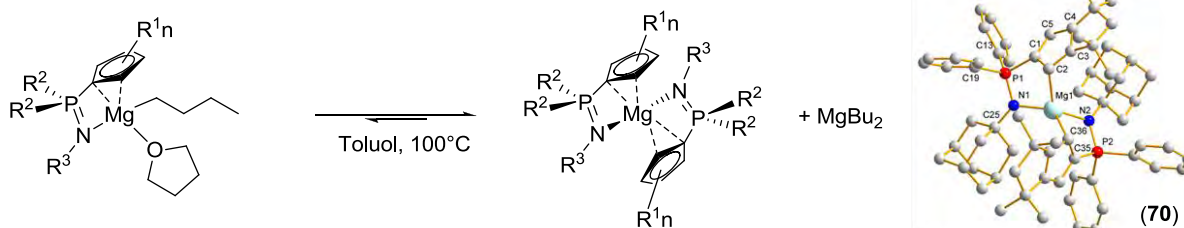
Mit den Verbindungen **65** und **67** konnten sowohl ein mononukleares Solvens-Addukt als auch ein solvensfreier dinuklearer CpPN-Magnesium-Komplex mit  $\mu$ -Butyl-Verbrückung kristallographisch charakterisiert werden. Dabei wurde in beiden Verbindungen eine  $\eta^2:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden gefunden.



Über VT- $^1\text{H}$ -NMR-Studien wurden Hinweise darauf gefunden, dass die CpPN-Magnesium-Komplexe bei RT an einem auf der NMR-Zeitskala schnellen THF-Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht beteiligt sind. Es wird angenommen, dass die THF-Dissoziation durch das variable Elektronendonormögen der Cp-Einheit begünstigt wird.



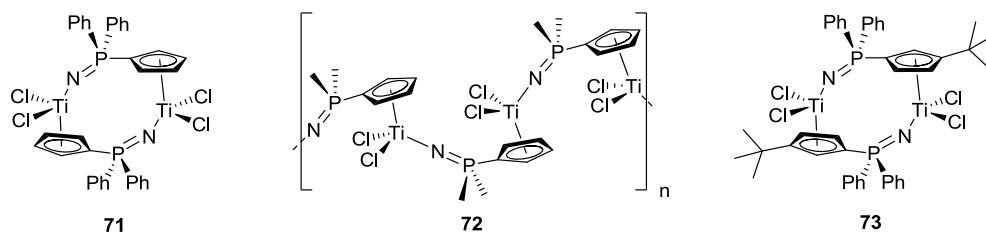
Die dargestellten CpPN-Halbsandwich-Magnesium-Komplexe zeigten eine mäßige thermische Stabilität und lagerten bei  $100^\circ\text{C}$  innerhalb von 16 h vollständig im Sinne eines „SCHLENK-artigen“-Gleichgewichts unter Bildung der jeweiligen Magnesocen-Derivate um. Mit den Verbindungen  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})_2\text{Mg}]$  **68**,  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})_2\text{Mg}]$  **69** und  $[(\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})_2\text{Mg}]$  **70** konnten drei repräsentative Vertreter dieser Verbindungsklasse kristallographisch charakterisiert werden.



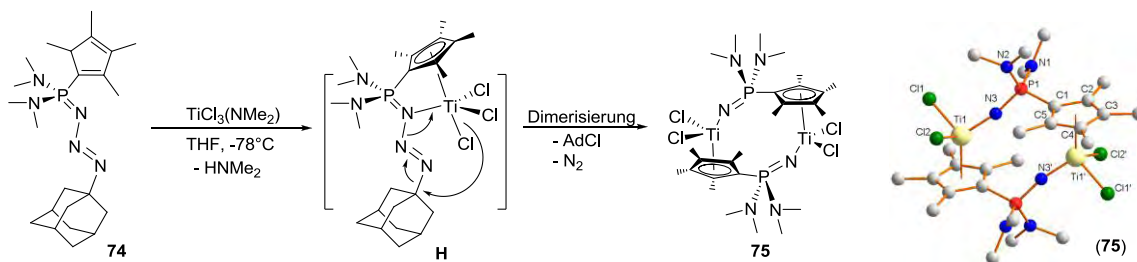
In der Molekülstruktur von **70** wurde in Abweichung von dem  $\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsmodus, der in allen anderen kristallographisch charakterisierten CpPN-Magnesium-Komplexen gefunden wurde, eine  $\eta^1:\eta^1$ -Koordination des CpPN-Liganden beobachtet.

## Kapitel 7: Cp-Phosphoraniminato-Komplexe des Titans

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Substanzklasse der *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane systematisch erschlossen, welche ideale Eduktbausteine für die Synthese dinuklearer Cyclopentadienyl-phosphoraniminato-Komplexe des Titans darstellen. Durch Umsetzung der unterschiedlich substituierten *P*-NH<sub>2</sub>-Aminophosphorane C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PR<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (R = Ph **11**, Me **12**) und C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBuPPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> **13** mit TiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> konnten in einstufigen Reaktionen die Komplexe **71**, **72** und **73** mit verbrückendem Cp-Phosphoraniminato-Liganden synthetisiert werden. Die Verbindungen wurden gemäß Elementaranalyse in hoher Reinheit erhalten und zeigten mit Ausnahme von **72** im EI-MS Molekülionenpeaks, die entsprechenden dimeren Spezies zuzuordnen sind.



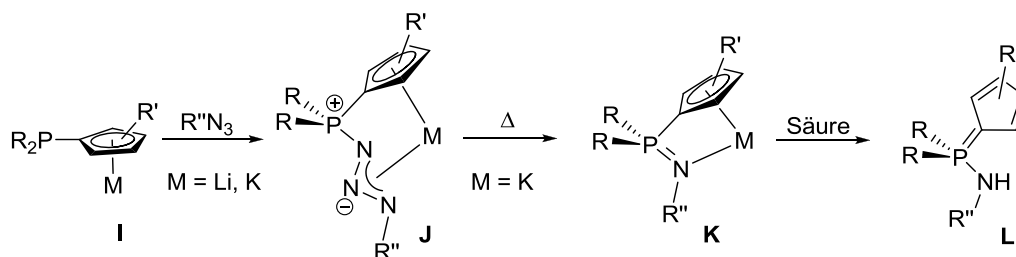
Für die Verbindung **72** wird auf Basis der physikalischen Eigenschaften eine polymere Struktur angenommen. Bei der Umsetzung des bei RT stabilen Cp-Phosphazids C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>HP(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ad **74** mit TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>) gelang über eine neue Syntheseroute, die vermutlich *via* Zerfall eines *in situ* gebildeten Cp-Phosphazido-Titan-Komplexes **H** verläuft, die Darstellung des für die Polymerisationskatalyse besonders aussichtsreichen Komplexes [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NTiCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **75**, der über elektronenschiebende NMe<sub>2</sub>-Gruppen am Phosphoratom verfügt. Das dimere Strukturmotiv wurde anhand dieser Verbindung erstmalig auch kristallographisch untermauert.



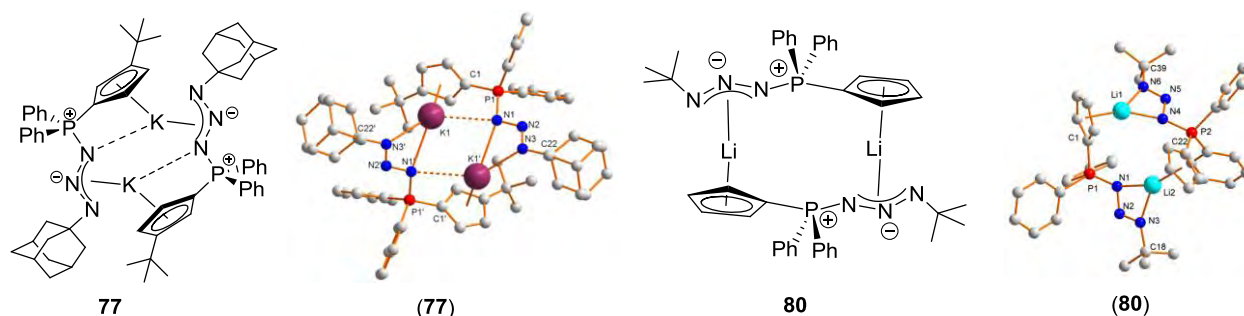
## Kapitel 8: Phosphoniumverbrückte Cp-Heteroallyl-Verbindungen

Auf der Suche nach einem für die Synthese von CpPN-Liganden allgemein anwendbaren Verfahren für sterisch und/oder elektronisch wenig geeignete Edukte wurde die „anionische Variante“ der STAUDINGER-Reaktion entwickelt. Bei dieser neuen Synthesemethode werden Alkalimetall-phosphanylcyclopentadienide **I** mit organischen Aziden umgesetzt, wobei zunächst ein in der *s-trans*-Konformation fixiertes und somit kinetisch stabilisiertes Alkalimetall-Phosphazid **J** erhalten wird.

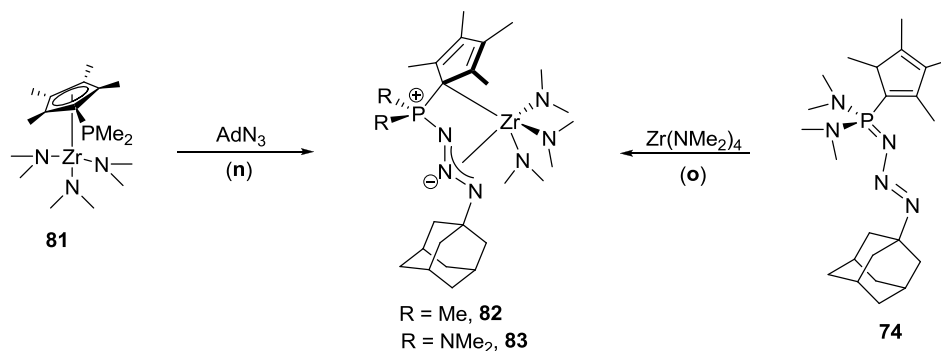




Durch anschließende Thermolyse gelingt für die entsprechenden Kalium-Phosphazide die selektive  $\text{N}_2$ -Eliminierung zu CpPN-Kaliumverbindungen **K**. Nach abschließender Protonierung der Kaliumsalze werden die zugehörigen neutralen CpPN-Liganden **L** erhalten. Diese neue Variante einer STAUDINGER-Reaktion gewährleistet den Zugang zu CpPN-Ligandensystemen, die über die klassische STAUDINGER-Reaktion nicht selektiv hergestellt werden können. Exemplarisch wurde dies anhand der Synthese des neuen Liganden  $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{NHAd}$  **76** vorgeführt. Mit der Charakterisierung von vier Cp-Phosphazido-Alkalimetall-Verbindungen  $[\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})]_2$  **77**,  $[\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})]_2$  **78**,  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})]_2$  **79** und  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})]_2$  **80** wurde eine neue Substanzklasse etabliert. Exemplarisch wurden ein Kaliumsalz **77** und ein Lithiumsalz **80** kristallographisch charakterisiert, wobei dimere Struktur motive mit verbrückendem CpPNNN-Liganden gefunden wurden.

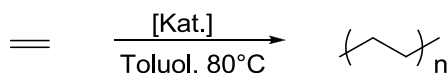
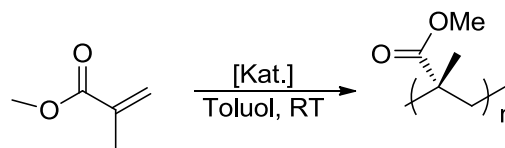


Durch STAUDINGER-Reaktion (**n**) in der Koordinationssphäre des phosphanylsubstituierten Cp-Zirkonium-Komplexes **81** sowie durch Amineliminierungsreaktion (**o**) unter Umsetzung von  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  mit dem neutralen Phosphazid-Liganden  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$  **74** konnten die phosphoniumverbrückten Cp-Triazenido-Zirkonium-Komplexe **82** und **83** dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



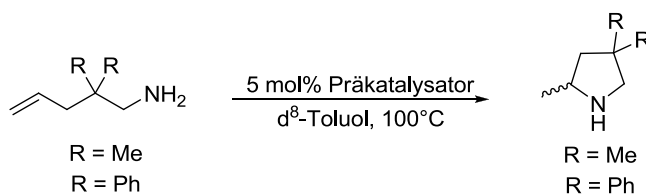
## Kapitel 9: Polymerisationskatalyse

Die dargestellten Trineosilyl-CpPN-Komplexe des Zirkoniums  $[(\text{CpPN})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  waren in Kombination mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  katalytisch aktiv in der MMA-Polymerisation und führten mit Ausbeuten zwischen 1-15% zur Bildung von PMMA (Bedingungen: Toluol, RT, 24 h). Mit dem sterisch anspruchsvollen Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  wurde bei 25°C unter "chain-end"-Kontrolle syndiotaktisch angereichertes PMMA produziert (70-72%).



Auch in der Polymerisation von Ethen waren die CpPN-Komplexe der 4. Gruppe bei erhöhten Temperaturen aktiv. Die Ethen-Polymerisationsversuche wurden bei 80°C, 2 bar und mit 1000 eq MAO als Cokatalysator durchgeführt. Für die Titan- (1.0-15.6 g/mmol·h·bar) und Zirkonium-Komplexe (0.4-10.5 g/mmol·h·bar) wurden niedrige, für den Hafnium-Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{HfCl}_3]$  (49.8 g/mmol·h·bar) mäßige Aktivitäten gefunden. Bei der Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen unter Verwendung von  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]/\text{MAO}$  wurde eine geringe Aktivität (2.8 g/mmol·h·bar) und Einbaurate (1-5%) von 1-Hexen gefunden. Viel versprechende Ergebnisse in der katalytischen Ethenpolymerisation wurden mit den Vertretern der im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellte Verbindungsklasse der dinuklearen, verbrückten Cp-Phosphoraniminato-Komplexe erhalten (RT, 2 bar, 1000 eq MAO; Aktivitäten 3.0-26.8 g/mmol·h·bar).

## Kapitel 10: Olefin-Hydroaminierung



Die dargestellten CpPN-Komplexe der 4. Gruppe wurden in der Olefin-Hydroaminierung für die intramolekulare Zyklisierung von terminalen Aminoalkenen eingesetzt. Als Standardsubstrate

wurden  $\beta$ -geminal dialkylierte Pent-4-enamine eingesetzt. Bei 100°C waren nahezu alle eingesetzten CpPN-Alkyl- und CpPN-Amido-Komplexe des Typs  $[(\text{CpPN})\text{MR}_2\text{R}_n]$  ( $\text{R} = \text{R}_n = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$  oder  $\text{NMe}_2$ ; sowie  $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}_n = \text{Cl}$ ;  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) aktiv in der Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin und 2,2-Diphenylpent-4-enamin. Die meisten Komplexe besaßen für Hydroaminierungskatalysatoren der 4. Gruppe hohe Aktivitäten und bewirkten bei 100°C und einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% eine nahezu quantitative und hochselektive Zyklisierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin nach 24 h und von 2,2-Diphenylpent-4-enamin nach 3 h. Neben den CpPN-Komplexen der 4. Gruppe wurden auch die dargestellten CpPN-Magnesium-Komplexe in der Hydroaminierung von 2,2-Dimethylpent-4-enamin und 2,2-Diphenylpent-4-enamin eingesetzt. Der dinukleare CpPN-Magnesium-Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{MgBu}(\mu\text{-Bu})_2]$  stellte sich dabei als hochaktiver Hydroaminierungskatalysator heraus, welcher bei RT und einer Katalysatorkonzentration von 2.5 mol% zu einem quantitativen Umsatz des Substrats 2,2-Diphenylpent-4-enamin nach 40 min Reaktionszeit und einem über 99%igen Umsatz des Substrats 2,2-Dimethylpent-4-enamin nach 16-stündigem Erhitzen bei 100°C führte. Die mit diesem Komplex erhaltenen Aktivitäten sind höher als die Aktivitäten, die bisher für Hydroaminierungskatalysatoren des Magnesiums in der Literatur beschrieben wurden.

# Experimenteller Teil

---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIK .....</b>	<b>502</b>
<b>1.1</b>	<b>Analytische und spektroskopische Methoden .....</b>	<b>502</b>
1.1.1	Kernresonanzspektroskopie .....	502
1.1.2	Infrarotspektroskopie .....	503
1.1.3	EI- und FD-Massenspektrometrie .....	503
1.1.4	ESI- und APCI-Massenspektrometrie .....	503
1.1.5	Elementaranalysen .....	503
1.1.6	Kristallstrukturanalysen .....	503
1.1.7	Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	504
1.1.8	Ausgangsverbindungen .....	504
<b>2</b>	<b>MODIFIZIERTE LITERATUR- UND LIGANDSYNTHESEN .....</b>	<b>504</b>
2.1	Darstellung von <i>tert</i> -Butylazid.....	504
2.2	Darstellung von Dimethylmagnesiummetholat.....	505
2.3	Darstellung von Dimethylphosphinthioylazid.....	505
2.4	Darstellung von Tetrabenzylzirkonium.....	506
2.5	Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylmethyl)titan.....	506
2.6	Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylmethyl)zirkonium .....	507
2.7	Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylmethyl)hafnium .....	507
2.8	Darstellung von <i>P</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)amino- <i>P</i> -diphenyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (L1-H) .....	507
2.9	Darstellung von <i>P</i> -(1-Adamantyl)amino- <i>P</i> -dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (L2-H) .....	508
2.10	Darstellung von <i>P</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)amino- <i>P</i> -dimethyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (L4-H) .....	509
2.11	Darstellung von <i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>P</i> -(2,3,4,5-tetramethyl-cyclopenta-2,4-dienyl)-dimethyl-iminophosphoran (L8-H) .....	509
2.12	Darstellung von <i>P</i> -( <i>tert</i> -Butyl)amino- <i>P</i> -dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (L7-H) .....	510
2.13	Darstellung von Kalium- <i>P</i> -( <i>tert</i> -Butyl)amino- <i>P</i> -dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoranid (KL7) .....	511

<b>2.14 Darstellung von Lithium-<i>P</i>-(<i>tert</i>-Butyl)amino-<i>P</i>-dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoranid .....</b>	<b>511</b>
<b>3 CpPN-KOMPLEXE DES ZIRKONIUMS .....</b>	<b>512</b>
<b>3.1 Darstellung über den Weg der Alkaneliminierung.....</b>	<b>512</b>
3.1.1 Synthese von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	512
3.1.2 Synthese von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	513
3.1.3 Synthese von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	513
3.1.4 Synthese von $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	514
3.1.5 Thermische Zersetzung von $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	515
3.1.6 Synthese von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ .....	515
3.1.7 Synthese von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ .....	516
3.1.8 Versuch zur Darstellung von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ .....	517
3.1.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\text{CpPN})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .....	517
3.1.10 Synthese von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .....	518
3.1.11 Synthese von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .....	518
3.1.12 Synthese von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .....	519
3.1.13 Synthese von $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .....	520
<b>3.2 Darstellung über den Weg der Amineliminierung .....</b>	<b>521</b>
3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\text{CpPN})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ... ..	521
3.2.2 Synthese von $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	521
3.2.3 Synthese von $[\text{L4Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	521
3.2.4 Synthese von $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	522
3.2.5 Synthese von $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	522
3.2.6 Versuch der Darstellung von $[\text{L7ZrCl}_2(\text{NMe}_2)]$ .....	523
<b>3.3 Versuch der Darstellung über den Weg der Salzmetathese.....</b>	<b>524</b>
3.3.1 Synthese von $[\text{L1ZrCl}_3\{\text{MgCl}_2(\text{thf})\}]_2$ .....	524
3.3.2 Versuch der Darstellung von $[\text{L2ZrCl}_3]$ via Präkoordination .....	524
3.3.3 Darstellung von $[\text{L1-H}_2]_2[\text{ZrBr}_6]$ .....	525
<b>3.4 Darstellung von Chlorido-Spezies über Derivatisierung der Amide.....</b>	<b>525</b>
3.4.1 Darstellung von $[\text{L1ZrCl}_3]$ .....	525
3.4.2 Darstellung von $[\text{L4ZrCl}_3]$ .....	526
3.4.3 Darstellung von $[\text{L2ZrCl}_3]$ .....	527
3.4.4 Darstellung von $[\text{L7ZrCl}_3]$ .....	528
3.4.5 Darstellung von $[(\text{L1-H})\text{ZrCl}_3(\text{NMe}_2)]$ .....	528
<b>3.5 Eintopfsynthese von Alkyl-CpPN-Komplexen.....</b>	<b>529</b>
3.5.1 Versuchte Eintopfsynthese von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	529
3.5.2 Eintopfsynthese von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	531
<b>3.6 Darstellung von kationischen Alkyl-CpPN-Zirkonium-Komplexen .....</b>	<b>531</b>
3.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift .....	531
3.6.2 Umsetzungen mit $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ .....	531
3.6.3 Umsetzungen mit BCF .....	534
3.6.4 Umsetzung von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ .....	536
3.6.5 Umsetzung von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ mit a) $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ und b) BCF .....	537

3.6.6	Versuch der Darstellung dikationischer Spezies .....	537
<b>3.7</b>	<b>Darstellung von Metallocen- und Halbsandwich-Derivaten .....</b>	<b>538</b>
3.7.1	Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}})_2\text{ZrCl}_2]$ .....	538
3.7.2	Synthese von $[(\text{Me}_2\text{PC}_5\text{Me}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	539
<b>3.8</b>	<b>Alkyl-CpPN-Komplexe über Derivatisierungsreaktionen .....</b>	<b>539</b>
3.8.1	Umsetzung von $[\text{L}2\text{ZrCl}_3]$ mit $\text{PhCH}_2\text{K}$ .....	539
3.8.2	Darstellung von $[\text{L}2\text{ZrMe}_3]$ .....	540
3.8.3	Umsetzung von <b>L2-H</b> mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ und $\text{MeLi}$ .....	541
3.8.4	Umsetzung von $[\text{L}4\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ mit $\text{AlMe}_3$ .....	541
3.8.5	Umsetzung von $[\text{L}7\text{ZrCl}_3]$ mit $[\text{MgMe}_2(\text{OEt}_2)_2]$ .....	541
3.8.6	Umsetzung von $[\text{L}2\text{ZrCl}_3]$ mit $\text{PhLi}$ .....	542
3.8.7	Darstellung von $[\text{L}2\text{ZrMe}_2\text{Cl}]$ .....	542
3.8.8	Umsetzung von $[\text{L}2\text{ZrCl}_3]$ mit $\text{MeMgI}$ und $\text{MeLi}$ .....	543
<b>3.9</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Alkoxo-Komplexen .....</b>	<b>543</b>
3.9.1	Versuch zur Darstellung von $[\text{L}1\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{O}\{2,6-(t\text{Bu})_2-4\text{-Me}(\text{C}_6\text{H}_2)\}]$ .....	543
3.9.2	Versuch zur Darstellung von $[\text{L}4\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{O}\{2,4,6\text{-Me}_3(\text{C}_6\text{H}_3)\}]$ .....	544
3.9.3	Versuch zur Darstellung von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{O}i\text{Pr})_3]$ .....	544
<b>3.10</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Imido-Komplexen .....</b>	<b>545</b>
3.10.1	Alkan- und Amineliminierungsreaktionen .....	545
3.10.2	Salzmetathesereaktionen .....	549
3.10.3	Umsetzung von CpPN-Zr-Komplexen mit 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin .....	551
<b>3.11</b>	<b>Versuch zur Darstellung von Alkylidenen .....</b>	<b>552</b>
3.11.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die durchgeführten Thermolysereaktionen .....	552
3.11.2	Thermolyse von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ in Gegenwart von $\text{PMe}_3$ .....	552
3.11.3	Darstellung von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-Me})(\mu\text{-CH}_2)\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ .....	553
3.11.4	Versuch der Photolyse von $[\text{L}1\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	554
<b>3.12</b>	<b>Reaktivitätsstudien von CpPN-Zr-Alkylen .....</b>	<b>554</b>
3.12.1	Umsetzung von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit <i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid .....	554
3.12.2	Darstellung von $[\text{L}7\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CCPh})]$ .....	555
3.12.3	Umsetzung von $[\text{L}7\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit $\text{CO}$ .....	555
3.12.4	Umsetzung von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ mit $\text{CO}$ .....	555
3.12.5	Darstellung von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$ .....	556
3.12.6	Umsetzung von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit <i>t</i> BuNC .....	557
3.12.7	Umsetzung von $[\text{L}7\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit <i>t</i> BuNC .....	557
3.12.8	Umsetzung von $[\text{L}2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit MMA .....	558
<b>4</b>	<b>Sterisch besonders anspruchsvolle und chirale CpPN-Komplexe des Zirkoniums .....</b>	<b>559</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese von Eduktbausteinen und Liganden .....</b>	<b>559</b>
4.1.1	Darstellung von Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)phosphin-trimethylaluminium .....	559
4.1.2	Darstellung von ( <i>tert</i> -Butyl-cyclopentadienyl)diphenylphosphin .....	559
4.1.3	Darstellung von ( <i>tert</i> -Butyl-cyclopentadienyl)dimethylphosphin .....	560
4.1.4	Darstellung von <i>P</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)amino- <i>P</i> -diphenyl- (3- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyliden)-phosphoran ( <b>L5-H</b> ) .....	561

4.1.5	Darstellung von <i>P</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)amino- <i>P</i> -dimethyl- (3- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyliden)-phosphoran ( <b>L6-H</b> ) .....	562
4.1.6	Darstellung von <i>P</i> -(1-Adamantyl)amino- <i>P</i> -diphenyl-(3- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyliden)-phosphoran ( <b>L9-H</b> ) .....	563
4.1.7	Synthese von <b>L9-H</b> über die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion .....	564
4.1.8	Darstellung von <i>P</i> -(1-Adamantyl)amino- <i>P</i> -dimethyl-(3- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyliden)-phosphoran ( <b>L10-H</b> ) .....	564
<b>4.2</b>	<b>Komplexsynthesen</b> .....	<b>565</b>
4.2.1	Umsetzung von <b>L3'-H</b> mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ und $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ .....	565
4.2.2	Umsetzung von <b>L3'-H</b> mit $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$ .....	566
4.2.3	Versuch der Darstellung von $[\text{L3}'\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ <i>via</i> Transmetallierung .....	566
4.2.4	Darstellung von $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ <i>via</i> Transmetallierung .....	567
4.2.5	Versuch der Darstellung von $[\text{L3ZrCl}_3]$ <i>via</i> Derivatisierung der Amido-Spezies mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .....	568
4.2.6	Darstellung von $[\text{L5Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	568
4.2.7	Darstellung von $[\text{L6Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	569
4.2.8	Darstellung von $[\text{L10Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	569
4.2.9	Darstellung von $[\text{L5Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	570
4.2.10	Darstellung von $[\text{L6Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	571
<b>5</b>	<b>CpPN-KOMPLEXE DES TITANS</b> .....	<b>572</b>
<b>5.1</b>	<b>Versuch der Darstellung über den Weg der Alkaneliminierung und Salzmetathese</b> .....	<b>572</b>
5.1.1	Umsetzung von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit <b>L1-H</b> .....	572
5.1.2	Umsetzung von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit <b>L4-H</b> .....	572
5.1.3	Umsetzung von $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ mit <b>KL4</b> .....	573
5.1.4	Darstellung von $[(\text{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]$ .....	573
5.1.5	Umsetzung von $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ mit <b>KL2</b> .....	574
<b>5.2</b>	<b>Umsetzungen mit <math>\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4</math></b> .....	<b>574</b>
5.2.1	Darstellung von $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	574
5.2.2	Darstellung von $[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	575
5.2.3	Umsetzung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit <b>L2-H</b> .....	576
<b>5.3</b>	<b>Umsetzungen mit <math>\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)</math></b> .....	<b>576</b>
5.3.1	Darstellung von $[\text{L2TiCl}_3]$ .....	576
5.3.2	Darstellung von $[\text{L7TiCl}_3]$ .....	577
5.3.3	Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ mit <b>L1-H</b> .....	577
5.3.4	Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ mit <b>L4-H</b> .....	578
5.3.5	Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ mit <b>L3-H</b> .....	578
5.3.6	Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ mit <b>L3'-H</b> .....	579
<b>5.4</b>	<b>Derivatisierung der Amido-CpPN-Titan-Komplexe zu den entsprechenden Chlorido-Komplexen</b> .....	<b>579</b>
5.4.1	Darstellung von $[\text{L1TiCl}_3]$ .....	579
5.4.2	Darstellung von $[\text{L4TiCl}_3]$ .....	580
5.4.3	Darstellung von $[(\text{L1-H})\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)]$ .....	581
<b>5.5</b>	<b>Darstellung von Imido-CpPN-Titan-Komplexen</b> .....	<b>582</b>
5.5.1	Darstellung von $[\text{L2Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ .....	582
5.5.2	Darstellung von $[\text{L7Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ .....	583
<b>5.6</b>	<b>Derivatisierungsreaktionen an Chlorido-CpPN-Titan-Komplexen</b> .....	<b>583</b>

5.6.1	Umsetzung von $[\text{L2TiCl}_3]$ mit $\text{LiNMe}_2$ .....	583
5.6.2	Umsetzung von $[\text{L7TiCl}_3]$ mit $\text{LiNMe}_2$ .....	584
5.6.3	Umsetzung von $[\text{L7TiCl}_3]$ mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ .....	584
5.6.4	Umsetzung von $[\text{L7TiCl}_3]$ mit $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ .....	585
5.6.5	Darstellung von $[\text{L2Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ .....	585
5.6.6	Darstellung von $[\text{L7TiCl}(\text{NMe}_2)_2]$ .....	586
5.6.7	Darstellung von $[\text{L7TiMe}_2\text{Cl}]$ .....	586
<b>6</b>	<b>CpPN-KOMPLEXE DES HAFNIUMS .....</b>	<b>587</b>
<b>6.1</b>	<b>Synthese <i>via</i> Alkaneliminierung .....</b>	<b>587</b>
6.1.1	Darstellung von $[\text{L1Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ .....	587
6.1.2	Umsetzung von $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit <b>L2-H</b> .....	588
<b>6.2</b>	<b>Synthese <i>via</i> Amineliminierung .....</b>	<b>588</b>
6.2.1	Darstellung von $[\text{L4Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	588
6.2.2	Darstellung von $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	589
6.2.3	Darstellung von $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ .....	589
<b>6.3</b>	<b>Darstellung von Chlorido-CpPN-Hafnium-Komplexen .....</b>	<b>590</b>
6.3.1	Darstellung von $[\text{L2HfCl}_3]$ .....	590
6.3.2	Umsetzung von $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})$ ( <b>KL2</b> ) mit $\text{HfCl}_4$ .....	591
6.3.3	Darstellung von $[\text{L7HfCl}_3]$ .....	591
<b>6.4</b>	<b>Derivatisierungsreaktionen an CpPN-Hf-Komplexen .....</b>	<b>592</b>
6.4.1	Umsetzung von $[\text{L7HfCl}_3]$ mit $\text{MeMgI}$ .....	592
6.4.2	Umsetzung von $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ mit 2,6-Diisopropylphenylamin .....	592
<b>7</b>	<b>CHELATISIERENDE Cp-HETEROALLYLSYSTEME .....</b>	<b>593</b>
<b>7.1</b>	<b>Cyclopentadienylphosphine und diverse Metall(phosphanylcyclopentadienide) .....</b>	<b>593</b>
7.1.1	Darstellung von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2$ .....	593
7.1.2	Darstellung von $\text{Li}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{P}(\text{NMe}_2)_2]$ .....	594
7.1.3	Darstellung von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)$ .....	594
7.1.4	Darstellung von $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2)$ .....	595
7.1.5	Darstellung von $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2)$ .....	595
7.1.6	Darstellung von $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2)$ .....	596
7.1.7	Darstellung von $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2)$ .....	596
<b>7.2</b>	<b>Darstellung von stabilen Cyclopentadienyl-Phosphaziden .....</b>	<b>597</b>
7.2.1	Synthese von $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ .....	597
7.2.2	Synthese von $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ .....	597
7.2.3	Synthese von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$ .....	598
7.2.4	Synthese von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ .....	599
7.2.5	Synthese von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$ .....	600
<b>7.3</b>	<b>Versuch der Synthese von CpP-Thioaminophosphoran-Liganden .....</b>	<b>601</b>
7.3.1	Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{PMe}_2$ mit $\text{PMe}_2\text{N}_3(\text{S})$ .....	601
7.3.2	Umsetzung von $\text{PCl}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NH}_2$ .....	601
<b>7.4</b>	<b>Versuch der Synthese von CpP-Guanidinato-Liganden .....</b>	<b>602</b>
7.4.1	Umsetzung von DIC mit <b>Lig1-HLi</b> .....	602

7.4.2	Umsetzung von DIC mit <b>Lig2</b> -HLi .....	602
7.4.3	Umsetzung von DIC mit <b>Lig2</b> -H <sub>2</sub> und NEt <sub>3</sub> .....	603
<b>7.5</b>	<b>Versuch der Direktsynthese von CpP-Amidinato-Komplexen</b> .....	<b>603</b>
7.5.1	Umsetzung von <b>KL2</b> mit ZrBr <sub>4</sub> in ACN .....	603
7.5.2	Umsetzung von <b>KL2</b> mit ZrBr <sub>4</sub> und ACN in THF .....	604
7.5.3	Direkte Reaktion von <b>KL2</b> mit ACN .....	604
<b>7.6</b>	<b>Darstellung von Cp-Phosphazido-Zirkonium-Komplexen</b> .....	<b>605</b>
7.6.1	Umsetzung von K(Cp <sup>tBu</sup> PPh <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad) mit [ZrCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> ] .....	605
7.6.2	Umsetzung von Li(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> N <sub>3</sub> tBu) mit [ZrCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> ] .....	605
7.6.3	Umsetzung von Li(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad) mit [Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] .....	605
7.6.4	Darstellung von [ $\{\eta^1:\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_4\text{P(NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}\}\text{Zr(NMe}_2)_3$ ] .....	606
7.6.5	Versuch der Darstellung von [ $\{\eta^1:\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}_3\text{Ad}\}\text{Zr(NMe}_2)_3$ ] .....	607
<b>8</b>	<b>CYCLOPENTADIENYL-PHOSPHORANIMINATO-KOMPLEXE</b> .....	<b>607</b>
<b>8.1</b>	<b>Ligandensynthese</b> .....	<b>607</b>
8.1.1	Darstellung von C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ( <b>Lig1</b> -H <sub>2</sub> ) .....	607
8.1.2	Darstellung von C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ( <b>Lig2</b> -H <sub>2</sub> ) .....	608
8.1.3	Umsetzung von d <sup>9</sup> -tBuN <sub>3</sub> mit C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> PMe <sub>2</sub> .....	609
8.1.4	Darstellung von Cp <sup>tBu</sup> PPh <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ( <b>Lig3</b> -H <sub>2</sub> ) .....	609
8.1.5	Darstellung von Cp <sup>tBu</sup> PMe <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ( <b>Lig4</b> -H <sub>2</sub> ) .....	610
8.1.6	Versuch der Darstellung von C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> .....	611
<b>8.2</b>	<b>Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Zirkonium-Komplexen</b> .....	<b>613</b>
8.2.1	Umsetzung von <b>Lig1</b> -H <sub>2</sub> mit Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .....	613
8.2.2	Umsetzung von <b>Lig1</b> -H <sub>2</sub> mit [ZrCl <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] .....	613
<b>8.3</b>	<b>Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Titan-Komplexen</b> .....	<b>614</b>
8.3.1	Umsetzung von <b>Lig1</b> -H <sub>2</sub> mit Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	614
8.3.2	Umsetzung von <b>Lig1</b> -H <sub>2</sub> mit [TiCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> ] und LiNMe <sub>2</sub> .....	614
8.3.3	Darstellung von [ <b>Lig1</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	615
8.3.4	Umsetzung von <b>Lig1</b> -H <sub>2</sub> mit TiCl <sub>3</sub> (NMe <sub>2</sub> ) .....	615
8.3.5	Darstellung von [ <b>Lig2</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .....	616
8.3.6	Darstellung von [ <b>Lig3</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	616
8.3.7	Darstellung von [ <b>Lig5</b> TiCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	617
8.3.8	Darstellung von [ <b>Lig1</b> Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	618
8.3.9	Umsetzung von K(Cp <sup>tBu</sup> PPh <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad) mit [TiCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> ] .....	618
8.3.10	Umsetzung von Li(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad) mit [TiCl <sub>4</sub> (thf) <sub>2</sub> ] .....	619
8.3.11	Umsetzung von Li(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad) mit [Ti(NtBu)Cl <sub>2</sub> (Py) <sub>3</sub> ] .....	619
<b>8.4</b>	<b>Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Aluminium-Komplexen</b> .....	<b>620</b>
8.4.1	Umsetzung von <b>Lig1</b> -H <sub>2</sub> mit AlMe <sub>3</sub> .....	620
8.4.2	Umsetzung von C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> HP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad mit AlMe <sub>3</sub> .....	620
8.4.3	Umsetzung von Li(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad) mit AlEt <sub>2</sub> Cl .....	621
<b>9</b>	<b>CPPN-MAGNESIUM-KOMPLEXE</b> .....	<b>621</b>
<b>9.1</b>	<b>Halbsandwich-CpPN-Komplexe</b> .....	<b>621</b>
9.1.1	Darstellung von [L1Mg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )] .....	621
9.1.2	Darstellung von [L1MgCl] <sub>2</sub> .....	622



9.1.3	Darstellung von [L1MgBu(thf)].....	622
9.1.4	Darstellung von [L2MgBu(thf)].....	623
9.1.5	Darstellung von [L3'MgBu(thf)].....	624
9.1.6	Darstellung von [L7MgBu] <sub>2</sub> .....	625
<b>9.2</b>	<b>Metallocenartige Verbindungen.....</b>	<b>626</b>
9.2.1	Darstellung von [(L1) <sub>2</sub> Mg] .....	626
9.2.2	Darstellung von [(L7) <sub>2</sub> Mg] .....	626
9.2.3	Darstellung von [(L2) <sub>2</sub> Mg] .....	627
<b>9.3</b>	<b>Thermische Zersetzung der CpPN-MgBu-Halbsandwich-Komplexe.....</b>	<b>628</b>
<b>9.4</b>	<b>Umsetzung mit Hydroaminierungssubstraten .....</b>	<b>628</b>
9.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift .....	628
9.4.2	Umsetzung von [L7MgBu] <sub>2</sub> mit 2,2-Dimethyl-(bzw. Diphenyl-)pent-4-en-1-amin .....	628
9.4.3	Umsetzung von [L2MgBu(thf)] mit 2,2-Dimethyl (bzw. Diphenyl-)pent-4-en-1-amin .....	629
<b>10</b>	<b>CpPN-ALUMINIUM-KOMPLEXE.....</b>	<b>629</b>
<b>10.1</b>	<b>Darstellung von [L1AlMe<sub>2</sub>] .....</b>	<b>629</b>
<b>10.2</b>	<b>Darstellung von [L2AlMe<sub>2</sub>] .....</b>	<b>630</b>
<b>10.3</b>	<b>Darstellung von [L4AlMe<sub>2</sub>] .....</b>	<b>631</b>
<b>10.4</b>	<b>Darstellung von [L3AlMe<sub>2</sub>] .....</b>	<b>631</b>
<b>10.5</b>	<b>Darstellung von [L3'AlMe<sub>2</sub>].....</b>	<b>632</b>
<b>10.6</b>	<b>Darstellung von [L7AlMe<sub>2</sub>] .....</b>	<b>633</b>
<b>10.7</b>	<b>Versuch der Darstellung kationischer Spezies .....</b>	<b>634</b>
10.7.1	Versuchte Darstellung von [L4AlMe][BAr <sup>F</sup> ].....	634
10.7.2	Darstellung von [(L3')AlMe][BAr <sup>F</sup> ] und [(L3')AlMe][MeB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] .....	634
10.7.3	Versuchte Darstellung von [L7AlMe][BAr <sup>F</sup> ].....	635
<b>11</b>	<b>KATALYTISCHE ANWENDUNGEN.....</b>	<b>636</b>
<b>11.1</b>	<b>Intramolekulare Hydroaminierung von terminalen Aminoalkenen .....</b>	<b>636</b>
<b>11.2</b>	<b>MMA-Polymerisation.....</b>	<b>638</b>
<b>11.3</b>	<b>Ethen-Polymerisation .....</b>	<b>639</b>
11.3.1	Allgemeiner Versuchsaufbau .....	639
11.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift - Aktivierung der Komplexe mit MAO .....	639
11.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift - Aktivierung der Komplexe mit Boranen oder Boraten.....	639
11.3.4	Ergebnisse .....	640
11.3.5	Copolymerisation Ethen/1-Hexen .....	641
11.3.6	DSC-Analyse.....	641
<b>12</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>641</b>

# 1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Synthesen mit hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in SCHLENK-Apparaturen durchgeführt, die im FV ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon befüllt worden waren. Das dafür verwendete Argon wurde mit Hilfe einer  $P_4O_{10}$ - und einer  $Al_2O_3/Na$ -Säule von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit. Die Vakuum-Schutzgasleitung der Firma NORMAG ist mit einer Drehschieberölpumpe der Firma PFEIFFER (Modell Duo 010 M) ausgestattet. Das Abwiegen und die Probenvorbereitung für die analytische Charakterisierung sowie die Lagerung der hydrolyse- und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffe erfolgte in einer Glovebox (Typ MB 150 BG-I, Fa. BRAUN, Lab Master 130, Fa. BRAUN) unter Stickstoffatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach Standard-Vorschrift getrocknet und über Absorptionssäulen mit Aluminiumoxid/Molsieb 3 Å/R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) absolutiert.

## 1.1 Analytische und spektroskopische Methoden

### 1.1.1 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Spektrometern aufgenommen:

BRUKER ARX 200:	$^1H$ (200.1 MHz), $^{13}C$ (50.3 MHz), $^{31}P$ (81.0 MHz).
BRUKER AVANCE 300:	$^1H$ (300.1 MHz), $^{13}C$ (75.5 MHz), $^{31}P$ (121.5 MHz), $^{19}F$ (282.4 MHz).
BRUKER DRX 400:	$^1H$ (400.0 MHz), $^{13}C$ (100.6 MHz), $^{31}P$ (161.9 MHz), $^{11}B$ (128.4 MHz).
BRUKER DRX 500:	$^1H$ (500.1 MHz), $^{13}C$ (125.8 MHz), $^{31}P$ (202.3 MHz), $^{27}Al$ (130.3 MHz).

Alle aufgeführten  $^{31}P$ -,  $^{19}F$ -,  $^{11}B$ - und  $^{13}C$ -NMR Spektren sind  $^1H$ -entkoppelt. Die Angabe der chemischen Verschiebung bezieht sich auf die  $\delta$ -Skala in ppm. Die Kopplungen zwischen Kernen X und Y über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante  $^nJ_{XY}$  beschrieben. Die NMR-Spektren wurden, mit Ausnahme der VT-NMR-Messungen, standardmäßig bei 298 K aufgenommen. Zur Kalibrierung der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren dienen die Restprotonen- und Lösungsmittelsignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel.

**Tabelle 1:** Für die Kalibration der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren verwendete Werte der chemischen Verschiebung.

	$CD_3CN$	$d^6$ -DMSO	$d^8$ -THF	$CD_2Cl_2$	$C_6D_6$	$CDCl_3$	$d^5$ -Py	$C_6D_5Br$
	$\delta$ / ppm							
$^1H$ -NMR	1.94	2.50	3.58	5.32	7.16	7.26	8.11	7.15
$^{13}C$ -NMR	1.32	39.52	67.40	53.8	128.06	77.16	149.9	131.8

Die  $^{31}P$ -,  $^{19}F$ -,  $^{11}B$ -, und  $^{27}Al$ -NMR-Spektren wurden extern kalibriert:  $^{31}P$ -NMR (85%ige Phosphorsäure),  $^{19}F$ -NMR ( $CFCl_3$ ),  $^{11}B$ -NMR (15%ige Lösung von  $[BF_3 \cdot Et_2O]$  in  $CDCl_3$ ),  $^{27}Al$ -NMR (1 M  $AlCl_3$ -Lösung in  $D_2O$ ). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte über 2D-Methoden (COSY, HMQC, HMBC). Für die C-Atome des Cp-Ringes konnte nicht in jedem Fall die Zahl der Bindungen bis zum P-Atom beziffert werden. Es handelt sich in jedem Fall um  $^2J$ - oder  $^3J$ -Kopplungen, weswegen hier das Kürzel  $^{2/3}J$  verwendet wird. Für die Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett.

### 1.1.2 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden entweder an einem NICOLET 510 M Spektrometer oder an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Modells „Alpha-P“ der Firma BRUKER aufgenommen. Alle Proben am NICOLET 510 M Spektrometer wurden als Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten gemessen. Die Messungen am ATR-FT-IR-Spektrometer wurden in einer Glovebox an der Reinsubstanz durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte in der Glovebox. Die Absorptionsbanden werden in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Charakteristik der Absorptionsbanden wird durch die folgenden Abkürzungen beschrieben: w = weak, m = medium, s = strong,  $\tilde{\nu}$  = Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.1.3 EI- und FD-Massenspektrometrie

Elektronenstoß(EI)- und Felddesorptions(FD)-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN MAT CH7-Spektrometer aufgenommen (Elektronenenergie = 70 eV). Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in der Glovebox vorbereitet. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es werden die wichtigsten Fragmente angegeben.

### 1.1.4 ESI- und APCI-Massenspektrometrie

ESI- und APCI-Massenspektren wurden an einem FINNIGAN TSQ 700-Spektrometer aufgenommen. Als Protonenquelle und Transportmittel wurde ACN (für ESI) oder Dichlormethan (für APCI) verwendet. Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in der Glovebox vorbereitet. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es werden die wichtigsten Fragmente angegeben.

### 1.1.5 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden an einem CHN-Rapid Gerät der Firma HERAEUS durchgeführt. Luft- und/oder hydrolyseempfindliche Proben wurden innerhalb der Glovebox in Zinntiegel eingewogen. Der Chloridgehalt wurde argentometrisch bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

### 1.1.6 Kristallstrukturanalysen

Die Sammlung der Röntgenstrukturdaten erfolgte in der zentralen Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durch Frau GEISELER oder Herrn R. RIEDEL an Flächendetektordiffraktometersystemen des Typs IPDS-I, IPDS-II, IPDS-III und IPDS-IIT der Firma STOE. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ). Die Datensammlung erfolgte mit der IPDS Software X-Area der Firma STOE.<sup>[1]</sup> Die Datenintegration wurde in der Regel von Herrn Dr. K. HARMS durchgeführt, während die Strukturen selber gelöst und verfeinert wurden. Absorptionskorrekturen erfolgten, wenn möglich, semiempirisch unter Verwendung von Multiscans.<sup>[2]</sup> Für die Strukturlösung wurden direkte Methoden verwendet (Sir-92,<sup>[3]</sup> Sir-97,<sup>[4]</sup> Sir-2002,<sup>[5]</sup> Sir-2004,<sup>[6]</sup> SHELXS-86).<sup>[7]</sup> Die Lagen fehlender Atome wurden aus Differenzfouriersynthesen bestimmt. Für die Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet (SHELXL-97).<sup>[8]</sup> Abgesehen von den Wasserstoffatomen wurden die Lagen aller Atome generell anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome, die an strukturausbildenden Wasserstoffbrückenbildungen beteiligt sind oder deren Vorhandensein maßgebenden Einfluß auf die Molekülstruktur besitzt, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Programme PLATON<sup>[9]</sup> und PLUTON<sup>[10]</sup>

kamen zur Überprüfung der Strukturauswertung zum Einsatz. Zur graphischen Darstellung der Verbindungen wurde das Programm DIAMOND verwendet.<sup>[11]</sup>

### 1.1.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit einem Gerät vom Typ TGA/SDTA 851 (Fa. METTLER TOLEDO) durchgeführt. Für die TGA-Messungen wurde die Probe jeweils mittels der im Gerät integrierten Ultra-Mikro-Waage in einen 70  $\mu\text{L}$ -Aluminiumoxidtiegel eingewogen. Die DSC-Messungen der Polymerproben wurde an einem Gerät der Firma METTLER TOLEDO des Typs DSC 821e durchgeführt. Für die DSC-Messungen wurde die Substanz jeweils in einen 40  $\mu\text{L}$ -Aluminiumtiegel eingewogen. In den Deckel des verschlossenen Tiegels wurde ein Loch gestochen, damit die eingeschlossene Luft entweichen konnte. Es wurde ein Temperaturprogramm mit zwei Zyklen verwendet. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 80 bis 180°C bei Heizraten von 10 K/min gemessen. Der Kristallisationsgrad der vermessenen Polyethylenproben wurde durch die Bestimmung der Schmelzenthalpie ermittelt. Als Referenz diente die Schmelzenthalpie von vollständig kristallinem PE (290 J/g).<sup>[12]</sup>

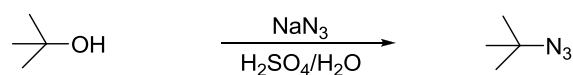
### 1.1.8 Ausgangsverbindungen

Alle bei den Synthesen verwendeten Edukte wurden, wenn nicht näher beschrieben, von den Firmen ALDRICH, ACROS, SIGMA, MERCK oder CHEMETALL bezogen. Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,<sup>[13]</sup>  $\text{LiNMe}_2$ ,<sup>[14]</sup>  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ,<sup>[15]</sup>  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ ,<sup>[16]</sup>  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$ ,<sup>[17]</sup>  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ ,<sup>[18]</sup>  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ ,<sup>[19]</sup>  $\text{DipN}_3$ ,<sup>[20]</sup>  $\text{AdN}_3$ ,<sup>[21]</sup>  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ ,<sup>[22]</sup>  $\text{Mg/PrCl}$ ,<sup>[23]</sup>  $\text{PhCH}_2\text{K}$ ,<sup>[24]</sup>  $\text{MgMeI}$ ,<sup>[20]</sup>  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,<sup>[25]</sup>  $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ ,<sup>[26]</sup>  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,<sup>[27]</sup> 6,6-Dimethylfulven,<sup>[20]</sup>  $\text{LiC}_5\text{H}_4t\text{Bu}$ ,<sup>[20]</sup>  $(\text{PMe}_2\text{S})_2$ ,<sup>[28]</sup>  $\text{PMe}_2\text{Cl}(\text{S})$ ,<sup>[28]</sup>  $\text{PMe}_2\text{Cl}$ ,<sup>[29]</sup>  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHAd}$ ,<sup>[21]</sup>  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{HPPH}_2\text{NDip}$ ,<sup>[21]</sup>  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ ,<sup>[30]</sup>  $[\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$ ,<sup>[31]</sup>  $[\text{Zr}(\text{NDip})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$ ,<sup>[32]</sup>  $\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ ,<sup>[33]</sup>  $\text{Na}[\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}]$ ,<sup>[34]</sup>  $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}]$ ,<sup>[34]</sup>  $\text{BCF}_3$ ,<sup>[18]</sup>  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ .<sup>[35]</sup>

Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen von Lithiumorganylen und GRIGNARD-Reagenzien wurden durch Titration mit *sec*-Butanol gegen 1,10-Phenanthrolin als Indikator bestimmt.<sup>[36]</sup>

## 2 Modifizierte Literatur- und Ligandsynthesen

### 2.1 Darstellung von *tert*-Butylazid



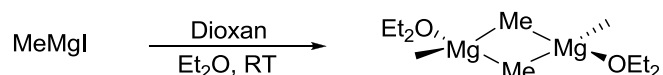
Die Synthese von *t*BuN<sub>3</sub> wurde nach einer modifizierten Vorschrift von BOTTARO *et al.*<sup>[37]</sup> durchgeführt. 110 g H<sub>2</sub>O (6.11 mmol, 30.6 eq) wurden in einen Enghals-ERLENMEYER-Kolben eingewogen und unter Eiskühlung 60 mL konzentrierte Schwefelsäure ( $\rho = 1.8356 \text{ g/mL}$ , 110 g, 1.12 mmol, 5.60 eq) unter starkem Rühren schubweise zugegeben. Die Lösung wurde auf ca. -5°C abgekühlt und langsam 14.4 g NaN<sub>3</sub> (0.22 mmol, 1.10 eq) als Feststoff zugegeben. Bei der Zugabe wurde die Temperatur in der Lösung zwischen -5 bis 0°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe wurde 10 min bei 0°C gerührt und dann 14.8 g *t*BuOH (0.20 mmol, 1.00 eq) tropfenweise zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter überführt und für 1 h stehen gelassen, um eine saubere Phasentrennung zu erreichen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und unter Eiskühlung sehr langsam bis zum Neutralpunkt mit 2 M NaOH Lösung versetzt.

Die organische Phase wurde mit je  $2 \times 20$  mL 2 M NaOH gewaschen. Die gesammelten organischen Fraktionen wurden im Gegenstrom in ein ausgeheiztes und mit Argon befülltes SCHLENK-Rohr überführt. Nach Zugabe von ca. 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde die Suspension für 10 min kräftig gerührt und anschließend die farblose Flüssigkeit im FV umkondensiert.

**Ausbeute:** 11.6 g (69%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.94$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 27.8$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 58.7 (s,  $\text{CMe}_3$ ) ppm. Auf analoge Weise wurde  $d^9$ - $t\text{BuN}_3$  hergestellt.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 27.1 (m,  $\text{C}(\text{CD}_3)_3$ ), 58.2 (m,  $\text{C}(\text{CD}_3)_3$ ) ppm.

Die Lagerung der Substanz erfolgte in kleinen Mengen als Reinstoff bei  $-30^\circ\text{C}$ . Alte Chargen sollten unbedingt zuerst verbraucht werden wegen der potentiellen Bildung von explosionsgefährlichen  $\text{HN}_3$ /*iso*-Buten-Gemischen. Aufgrund des fast kritischen N/C-Verhältnisses ist bei der Synthese von  $t\text{BuN}_3$  unbedingt eine strikte Temperaturkontrolle einzuhalten. Da bei der Reaktion intermediär  $\text{HN}_3$  gebildet wird, ist darauf zu achten, dass ein Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist.

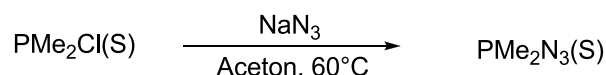
## 2.2 Darstellung von Dimethylmagnesiumetherat



Die Synthese von  $[\text{MgMe}_2(\text{OEt}_2)]_2$  wurde nach einer modifizierten Vorschrift von TANG und RICHEY<sup>[38]</sup> durchgeführt. 74 mL einer 1.3 M etherischen  $\text{MeMgI}$ -Lösung (96.2 mmol, 1.00 eq) wurden mit 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt und dann bei RT 8.23 mL Dioxan ( $\rho = 1.03$  g/mL, 96.2 mmol, 1.00 eq) über einen Zeitraum von 2 h langsam zugetropft. Dabei kam es zur Bildung eines weißen Niederschlags. Nach vollendeter Zugabe wurde 16 h gerührt und dann langsam über Celite<sup>®</sup> filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 10$  mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingengt und der zurückgebliebene Feststoff bei  $50^\circ\text{C}$  für 8 h im FV getrocknet. Nach dieser Trocknungsperiode war der Rückstand noch von zähflüssiger Konsistenz. Es wurden 20 mL Pentan zugegeben und der Feststoff insgesamt viermal mit flüssigen Stickstoff gekühlt und dann unter lauwarmen Wasser wieder auf RT erwärmt. Dann wurde der Feststoff mehrmals gefriergetrocknet und schließlich nochmal für 5 h bei  $50^\circ\text{C}$  im FV getrocknet. Es wurde ein weißer, teils klumpiger Feststoff erhalten. Die Substanz ist schwerlöslich in Pentan.

**Ausbeute:** 7.58 g (61%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.09$  (s, 6H,  $\text{MgMe}_2$ ), 1.07 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.25 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -15.8$  (s,  $\text{MgMe}_2$ ), 15.5 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 65.9 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

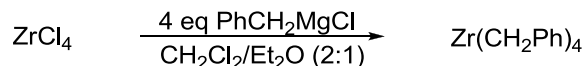
## 2.3 Darstellung von Dimethylphosphinthioylazid



Die Synthese von  $\text{PMe}_2(\text{S})\text{N}_3$  wurde nach einer modifizierten Vorschrift von SCHRÖDER und MÜLLER<sup>[39]</sup> durchgeführt. 10.00 g  $\text{NaN}_3$  (153.8 mmol, 2.60 eq) wurden in 50 mL Aceton gelöst und unter Rühren 7.60 g  $\text{PMe}_2(\text{S})\text{Cl}$  (59.1 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde 20 h bei  $60^\circ\text{C}$  erhitzt und dann die Reaktionsmischung über eine Umkehrfritte filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingengt und danach in 20 mL Pentan suspendiert. Die Pentan-Phase wurde abdekantiert und der weiße Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Der weiße, kristalline Feststoff wurde im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 5.51 g (69%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.82 (d,  $^2J_{HP}$  = 13.5 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.5 (d,  $^1J_{CP}$  = 69.8 Hz, PMe<sub>2</sub>) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 73.4 ppm.

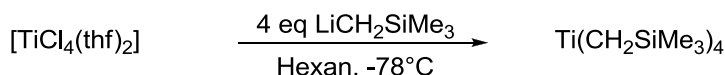
## 2.4 Darstellung von Tetrabenzylzirkonium



Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von RIX *et al.*<sup>[40]</sup> durchgeführt. 3.00 g ZrCl<sub>4</sub> (12.9 mmol, 1.00 eq) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 10 mL Et<sub>2</sub>O suspendiert. Bei -78°C wurden 17.8 mL einer etherischen BzMgCl-Lösung (2.9 M, 51.5 mmol, 4.00 eq) langsam zugegeben. Spontan kam es zur Bildung einer gelben Suspension. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 2 h auf 0°C erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel komplett entfernt und der gelborangene Rückstand in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Es wurde sehr langsam über Celite® filtriert und danach das Filtrat nochmals über einen Spritzenfilter in ein neues Reaktionsgefäß überführt, um geringe Mengen mitgeschlepptes MgCl<sub>2</sub> restlos zu entfernen. Die dunkelbraune Lösung wurde auf etwa 20% des Ausgangsvolumens eingeeengt und dann wurden 20 mL Pentan zugegeben, um das spontane Ausfällen eines gelben Niederschlags hervorzurufen. Die Suspension wurde 2 h bei -30°C gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Nach Filtration über eine Umkehrfritte wurde mit 2 × 20 mL auf -78°C temperiertem Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.40 g (41%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.53 (s, 8H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.38 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, 8H, *o*-Ph), 6.96 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, 4H, *p*-Ph), 7.06 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.7 Hz, 8H, *m*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 72.4 (s, CH<sub>2</sub>Ph), 124.5 (s, *m*-Ph), 128.7 (s, *o*-Ph), 131.0 (s, *p*-Ph), 139.5 (s, *ipso*-Ph) ppm.

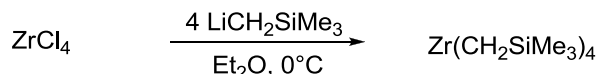
## 2.5 Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylmethyl)titan



Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von LAPPERT *et al.*<sup>[41]</sup> durchgeführt. 5.00 g [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (15.0 mmol, 1.00 eq) wurden in 100 mL Hexan suspendiert. Bei -78°C wurden 5.64 g LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (59.9 mmol, 4.00 eq) als Feststoff zugegeben und innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf die Hälfte reduziert, die Suspension über Celite® filtriert und der Rückstand mit 2 × 10 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde bei 0°C komplett eingeeengt, wobei ein schwarzes Öl erhalten wurde.

**Ausbeute:** 4.88 g (82%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.22 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>), 2.30 (s, 8H, CH<sub>2</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.3 (SiMe<sub>3</sub>), 97.6 (CH<sub>2</sub>) ppm. (Später erzielte Ergebnisse bei der Darstellung der Neosilyl-Komplexe der höheren Homologen des Titans legen nahe, dass im Sinne einer hohen Reinheit der homoleptischen Alkyle THF-freie Präkursoren zu bevorzugen sind).

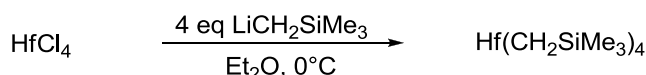
## 2.6 Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylmethyl)zirkonium



Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von LAPPERT *et al.*<sup>[41]</sup> durchgeführt. 5.00 g  $\text{ZrCl}_4$  (21.5 mmol, 1.00 eq) wurden bei  $0^\circ\text{C}$  langsam in 150 mL Diethylether gegeben. An den Glaswandungen anhaftende Feststoffreste wurden mit 10 mL Diethylether in das Reaktionsgefäß gespült. Zu der weißen Suspension wurden bei  $0^\circ\text{C}$  langsam 8.08 g  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (85.8 mmol, 4.00 eq) gegeben. Die Suspension wurde zwischenzeitlich leicht gelb und klarer, nach weiterer Zugabe bildete sich wieder vermehrt weißer Niederschlag. Es wurde 3 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die Suspension wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Filtrat anschließend im FV eingengt. Die Zielverbindung wurde in sehr hoher Reinheit als blassgelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 7.21 g (76%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.20$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.09 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.8$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 75.9 (s,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

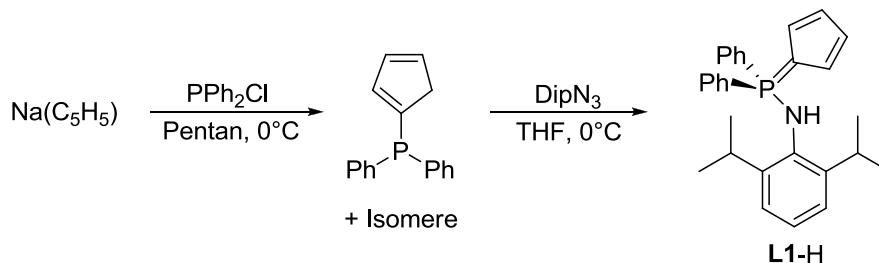
## 2.7 Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylmethyl)hafnium



Die Synthese wurde nach einer modifizierten Vorschrift von LAPPERT *et al.*<sup>[41]</sup> durchgeführt. 5.00 g  $\text{HfCl}_4$  (15.6 mmol, 1.00 eq) wurden in 150 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 5.88 g  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (62.4 mmol, 4.00 eq) als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf RT erwärmt und dann über Celite<sup>®</sup> filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 10$  mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das Filtrat wurde im FV vom Lösungsmittel befreit, um ein blassgelbes Öl zu erhalten.

**Ausbeute:** 5.02 g (61%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.20$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.47 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.1$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 86.6 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

## 2.8 Darstellung von *P*-(2,6-Diisopropylphenyl)amino-*P*-diphenyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (**L1-H**)

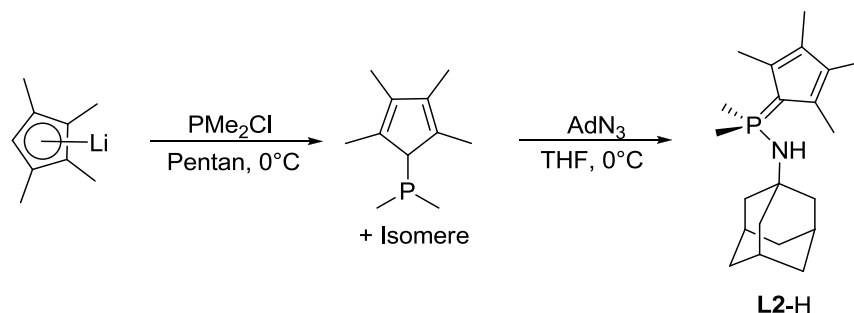


Die Synthese von  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (**L1-H**) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von PETROV *et al.*<sup>[42]</sup> durchgeführt. 4.48 g  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  (50.9 mmol, 1.08 eq) wurden in 150 mL Pentan suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  10.42 g  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  (47.23 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Dann wurde das Lösungsmittelvolumen im FV auf die Hälfte reduziert und unter starkem Rühren wurden 10 mL Ethylenglykol zugegeben. Die gelbe flüssige Phase wurde abdekantiert und der

Rückstand mit  $2 \times 20$  mL Pentan gewaschen. Die vereinigten Dekantate wurden im FV vom Lösungsmittel befreit, wobei ein hochviskoses Öl zurückblieb. Das Öl wurde in 150 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 10.35 g 2,6-Diisopropylphenylazid (50.92 mmol, 1.08 eq) hinzugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL Pentan aufgeschlämmt, über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde das gewünschte Produkt als blassgelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 12.7 g (63%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.80 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.23 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 4.49 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 6.8 Hz, 1H, NH), 6.34-6.37 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.47-6.51 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.99 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 2H, *m*-Dip), 7.18 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 1H, *p*-Dip), 7.34-7.36 (m, 4H, *m*-Ph), 7.38-7.42 (m, 4H, *o*-Ph), 7.50-7.56 (m, 2H, *p*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.1 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 82.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 133 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 115.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 117.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.8 (s, *m*-Dip), 126.7 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 1.3 Hz, *p*-Dip), 128.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 12.6 Hz, *m*-Ph), 128.1 (s,  $^1J_{\text{CP}}$  = 14.7 Hz, *ipso*-Ph), 131.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.9 Hz, *ipso*-Dip), 132.5 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.6 Hz, *p*-Ph), 133.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.3 Hz, *o*-Ph), 148.4 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.8 Hz, *o*-Dip) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.5 ppm.

## 2.9 Darstellung von *P*-(1-Adamantyl)amino-*P*-dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (**L2-H**)



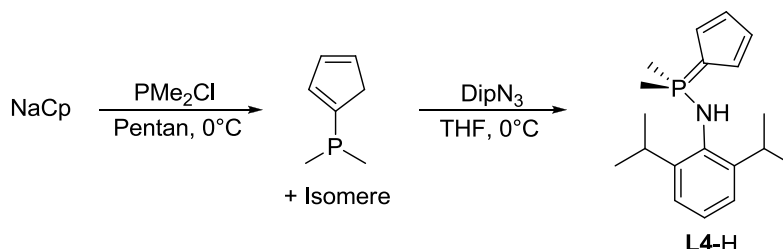
Die Synthese von  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  (**L2-H**) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von RUFANOV *et al.*<sup>[43]</sup> durchgeführt. 7.67 g Lithium(tetramethyl)cyclopentadienid (59.8 mmol, 1.10 eq) wurden in 200 mL Pentan suspendiert. Bei  $0^\circ\text{C}$  wurden mit Hilfe einer Spritze langsam 22.9 mL Dimethylphosphinchlorid (2.38 M in Toluol, 54.5 mmol, 1.10 eq) zugetropft. Dabei fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Die milchige Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt. Es wurde auf die Hälfte des Volumens eingengt und über Celite<sup>®</sup> filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 15$  mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde bei  $0^\circ\text{C}$  auf ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt. Nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit 80 mL THF wurden bei  $0^\circ\text{C}$  10.59 g 1-Adamantylazid (59.75 mmol, 1.10 eq) zugegeben. Es trat eine schwache Gasentwicklung sowie eine Farbveränderung von Gelb nach Orange auf. Über Nacht wurde auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der orangebraune Niederschlag in 80 mL Pentan suspendiert. Anschließend wurde über eine Umkehrfritte filtriert. Nach zweimaligem Waschen mit jeweils 15 mL Pentan wurde der feine, weiße Feststoff im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 10.88 g (60%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.25 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.8 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ; überlagert, 1H, NH), 1.33 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.41 (s, 6H,  $\beta$ -Ad), 1.73 (br s, 3H,  $\gamma$ -Ad) 2.47 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.50 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.1 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.0 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 19.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 70.2 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.0 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.1 (s,  $\delta$ -Ad), 44.8 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.3 Hz,  $\beta$ -Ad), 52.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 3.9 Hz,  $\alpha$ -Ad), 77.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 125.0 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 117.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 16.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.1 (d,



$^{2/3}J_{CP} = 19.4$  Hz,  $C_{CP}$ ) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*- $C_{CP}$ -Atom detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 16.7$  ppm.

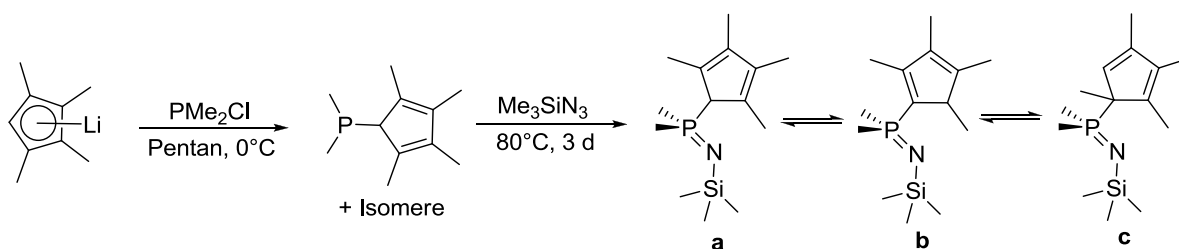
## 2.10 Darstellung von *P*-(2,6-Diisopropylphenyl)amino-*P*-dimethyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (**L4-H**)



Die Synthese von  $C_5H_4PMe_2NHDip$  (**L4-H**) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von PETROV *et al.*<sup>[42]</sup> durchgeführt. 5.90 g Natriumcyclopentadienid (66.9 mmol, 1.10 eq) wurden in 150 mL Pentan suspendiert. Bei 0°C wurden 25.6 mL  $PMe_2Cl$  (2.38 M in Toluol, 60.9 mmol, 1.00 eq) zugetropft, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. Gemäß einer  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Analyse des Reaktionsgemischs hatten sich drei Isomere des Cp-Phosphins gebildet ( $\delta = -39.9$  (8%),  $-55.5$  (60%) und  $-58.5$  (24%) ppm). Das Lösungsmittelvolumen wurde auf die Hälfte reduziert und dann 15 mL Ethylenglykol zugegeben. Die flüssige Phase wurde abdekantiert und der Rückstand mit  $2 \times 20$  mL Pentan gewaschen. Nach Vereinigung der Dekantate wurden diese bei 0°C auf ca. 25% des Ausgangsvolumens eingeeengt. Die zurückbleibende orange Lösung wurde mit 120 mL THF verdünnt und bei 0°C 15.00 g  $DipN_3$  (73.79 mmol, 1.21eq) zugegeben. Dabei war eine Gasentwicklung zu beobachten und die Lösung färbte sich dunkelorange. Es wurde auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Die blutrote Lösung wurde bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in 60 mL Hexan suspendiert, über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 15$  mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im FV blieb ein beigefarbener Feststoff zurück.

**Ausbeute:** 11.20 g (61%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.24$  (d,  $^3J_{HH} = 6.8$  Hz, 12H,  $Me_2CH$ ), 1.81 (d,  $^2J_{HP} = 12.8$  Hz, 6H,  $PMe_2$ ), 3.55 (sept,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz, 2H,  $Me_2CH$ ), 3.74 (d,  $^2J_{HP} = 5.5$  Hz, 1H, NH), 6.41 (br s, 2H,  $H_{Cp}$ ), 6.58 (br s, 2H,  $H_{Cp}$ ), 7.21 (d,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.31 (t,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 1H, *p*-Dip) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.5$  (d,  $^1J_{CP} = 71.5$  Hz,  $PMe_2$ ), 24.1 (s,  $Me_2CH$ ), 28.6 (s,  $Me_2CH$ ), 85.7 (d,  $^1J_{CP} = 127.6$  Hz, *ipso*- $C_{Cp}$ ), 113.1 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 17.6$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 114.6 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 18.2$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 124.3 (s, *m*-Dip), 128.6 (s, *p*-Dip), 130.8 (d,  $^2J_{CP} = 6.1$  Hz, *ipso*-Dip), 148.4 (d,  $^3J_{CP} = 2.8$  Hz, *o*-Dip) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 28.3$  ppm.

## 2.11 Darstellung von *N*-Trimethylsilyl-*P*-(2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dienyl)-dimethyl-iminophosphoran (**L8-H**)

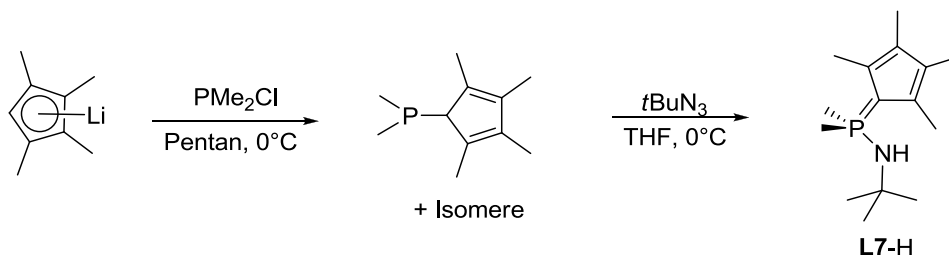


Die Synthese von  $C_5Me_4HPMe_2NSiMe_3$  (**L8-H**) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von von PETROV *et al.*<sup>[42]</sup> durchgeführt. 4.38 g Lithium(tetramethyl)cyclopentadienid (34.1 mmol, 1.1 eq)

wurden in 24 mL Pentan suspendiert. Bei 0°C wurden langsam 18.5 mL einer toluolischen Lösung von Dimethylphosphinchlorid (1.68 M in Toluol, 31.0 mmol, 1.0 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt. Es lag eine Suspension eines farblosen Feststoffs in farbloser Lösung vor. Nach insgesamt 16 h Reaktionszeit wurde der Feststoff durch Filtration über Celite® abgetrennt und mit 3 x 10 mL Pentan gewaschen. Das farblose Filtrat wurde bei 0°C vollständig eingeeengt und dann in 50 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 6.6 mL Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (50 mmol, 2.0 eq) wurde die Reaktionsmischung bei 80°C für 3 d gerührt. Nach Trocknen im FV wurde das gewünschte Produkt als gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 5.55 g (82%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Isomer A: δ = 0.30 (überlagert mit dem Signal der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe von Isomer C, SiMe<sub>3</sub>), 0.96 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.4 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 1.64 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 1.93 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.99 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 25.6 Hz, 1H, H<sub>Cp</sub>); Isomer B: Die Signalintensitäten sind zu schwach für eine eindeutige Zuordnung; Isomer C: δ = 0.31 (überlagert mit dem Signal der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe von Isomer A, SiMe<sub>3</sub>), 0.76 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.5 Hz, 3H, PMeMe), 1.04 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 11.7 Hz, 3H, PMeMe; überlagert, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 1.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 16.1 Hz, 3H, *ipso*-Me<sub>Cp</sub>), 1.71 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3.9 Hz, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 1.98 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 5.53 (s, 1H, H<sub>Cp</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Isomer A: 4.8 (s, SiMe<sub>3</sub>), 11.3 (s, Me<sub>Cp</sub>), 14.8 (s, Me<sub>Cp</sub>), 17.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 65.9 Hz, PMe<sub>2</sub>), 63.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 57.8 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 131.4 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.8 Hz, C<sub>Cp</sub>), 139.2 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8 Hz, C<sub>Cp</sub>); Isomer B: Die Signalintensitäten sind zu schwach für eine eindeutige Zuordnung; Isomer C: 4.7 (s, SiMe<sub>3</sub>), 10.7 (s, Me<sub>Cp</sub>), 12.4 (s, Me<sub>Cp</sub>), 13.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 72.3 Hz, PMeMe), 14.1 (s, Me<sub>Cp</sub>), 14.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.6 Hz, Me<sub>Cp</sub>(*ipso*)), 18.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 60.7 Hz, PMeMe), 59.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 62.3 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 131.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.1 Hz, HC<sub>Cp</sub>), 136.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 142.1 (br s, C<sub>Cp</sub>), 144.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, Toluol): δ = 5.6 (23%, Tautomer C), 1.1 (70%, Tautomer A), -10.1 (7%, Tautomer B) ppm.

## 2.12 Darstellung von *P*-(*tert*-Butyl)amino-*P*-dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoran (L7-H)

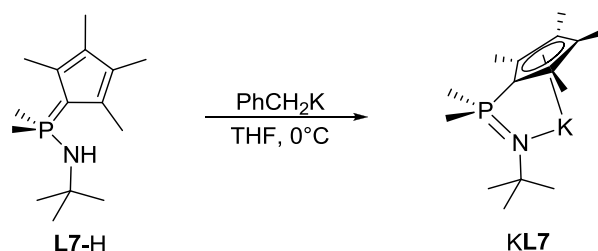


1.00 g Li(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H) (7.81 mmol, 1.10 eq) wurden in 30 mL Pentan aufgeschlämmt und bei 0°C wurden 1.80 mL einer 3.94 M toluolischen PMe<sub>2</sub>Cl -Lösung (7.10 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf die Hälfte eingeeengt, über Celite® filtriert und der Rückstand mit 2 x 5 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde bei 0°C vom Lösungsmittel befreit und danach in 30 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und mit 774 mg *t*BuN<sub>3</sub> (7.81 mmol, 1.10 eq) versetzt. Es wurde 16 h bei RT gerührt und dann das Lösungsmittel im FV vollständig entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Pentan suspendiert und schließlich über eine Umkehrfritte filtriert. Nach Waschen mit 2 x 5 mL Pentan und Trocknen im FV wurde das gewünschte Produkt als weißer Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexanlösung bei -30°C erhalten.

**Ausbeute:** 1.15 g (64%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 2.01 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.5 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.03 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>; überlagert, 1H, NH), 2.27 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, 2-/5-Me<sub>Cp</sub>), 13.8 (s, 3-/4-Me<sub>Cp</sub>), 19.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 68.8 Hz, PMe<sub>2</sub>), 32.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.7 Hz, CMe<sub>3</sub>), 52.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, CMe<sub>3</sub>), 79.1 (d,

$^1J_{CP} = 126.8$  Hz, *ipso*-C<sub>CP</sub>), 117.6 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 16.6$  Hz, C<sub>CP</sub>), 119.5 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 18.2$  Hz, C<sub>CP</sub>) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.5$  ppm. **CHN**: C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>NP, MW: 253.37 g/mol. Berechnet: C, 71.11; H, 11.14; N, 5.53. Gefunden: C, 70.79; H, 10.52; N, 5.71. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 253 (59) [M<sup>+</sup>], 238 (100), 196 (32), 134 (96), 118 (52). **ESI-MS**:  $m/z$  (%) = 341.1 (60), 270.2 (100), 253.2 (50) [M<sup>+</sup>], 197.1 (9). **HR-ESI-MS**: berechnet: 253.1959, gefunden: 253.1954. **IR** (ATR-FT): 3338 (w), 2960 (m), 2901 (m), 2846 (m), 2712 (w), 1445 (w), 1402 (w), 1383 (m), 1362 (w), 1308 (m), 1292 (s), 1224 (m), 1201 (m), 1154 (m), 1038 (m), 1011 (s), 942 (m), 923 (s), 867 (m), 827 (w), 774 (m), 754 (m), 704 (w), 610 (w), 470 (w), 409 (m) cm<sup>-1</sup>.

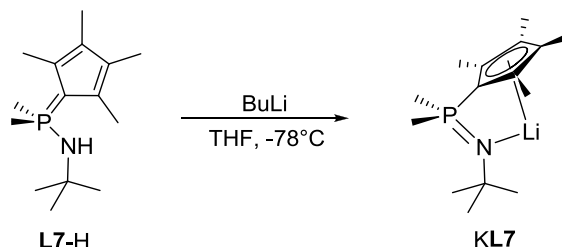
### 2.13 Darstellung von Kalium-*P*-(*tert*-Butyl)amino-*P*-dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoranid (KL7)



2.00 g C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NH*t*Bu (7.89 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL THF gelöst und bei 0°C 1.03 g PhCH<sub>2</sub>K (7.84 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit 2 × 15 mL Pentan gewaschen. Der weiße Rückstand wurde im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer THF-Lösung bei -30°C erhalten. Die Verbindung ist gut löslich in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF und Pyridin.

**Ausbeute:** 2.27 g (99%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz, d<sup>5</sup>-Py):  $\delta = 1.34$  (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.78 (d,  $^2J_{HP} = 11.3$  Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.24 (s, 6H, Me<sub>CP</sub>), 2.42 (s, 6H, Me<sub>CP</sub>) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz, d<sup>5</sup>-Py):  $\delta = 12.0$  (s, Me<sub>CP</sub>), 14.4 (s, Me<sub>CP</sub>), 23.6 (d,  $^1J_{CP} = 48.7$  Hz, PMe<sub>2</sub>), 36.1 (d,  $^3J_{CP} = 11.3$  Hz, CMe<sub>3</sub>), 51.2 (d,  $^2J_{CP} = 9.1$  Hz, CMe<sub>3</sub>), 113.6 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 14.0$  Hz, C<sub>CP</sub>), 114.2 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 14.8$  Hz, C<sub>CP</sub>) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*-C<sub>CP</sub>-Atom detektiert werden.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, d<sup>5</sup>-Py):  $\delta = -9.4$  ppm.

### 2.14 Darstellung von Lithium-*P*-(*tert*-Butyl)amino-*P*-dimethyl-tetramethyl-cyclopentadienyliden-phosphoranid



500 mg C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NH*t*Bu (1.97 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei -78°C 1.48 mL einer 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (2.37 mmol, 1.20 eq) hinzugegeben. Spontan fiel ein weißer Niederschlag aus. Über Nacht wurde auf RT erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand in 8 mL Hexan aufgenommen. Aus der gelben Lösung wurde bei -78°C ein weißer Feststoff auskristallisiert. Dieser wurde über eine

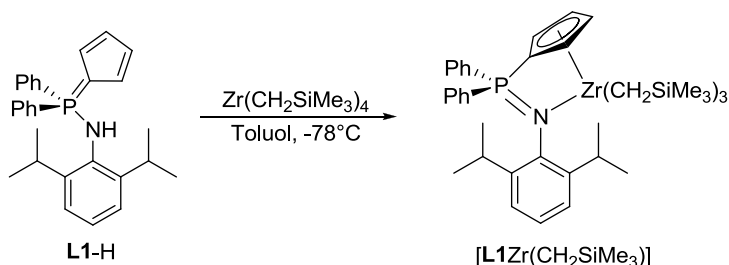
Umkehrfritte filtriert, mit 5 mL auf  $-78^{\circ}\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 412 mg (76%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.42$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.72 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 11.4$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.18 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 12.2$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.8 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 22.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50.4$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 35.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 51.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 114.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 15.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 115.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 16.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom gefunden werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = -1.5$  ppm.

### 3 CpPN-Komplexe des Zirkoniums

#### 3.1 Darstellung über den Weg der Alkaneliminierung

##### 3.1.1 Synthese von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$

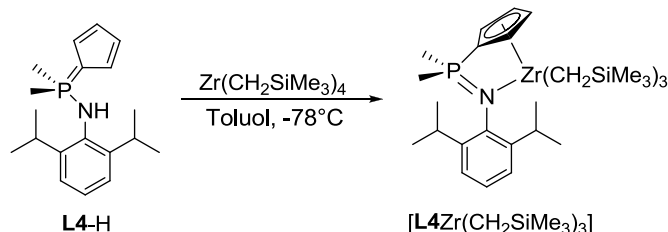


Eine Lösung von 804 mg  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (1.83 mmol, 1.10 eq) in 15 mL Toluol wurde auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und 706 mg  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (1.66 mmol, 1.00 eq) als Feststoff langsam dazugegeben. Die hellgelbe Suspension wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das orangegelbe Rohprodukt in 15 mL Hexan aufgeschlämmt. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit 5 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingengt und über Nacht bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelagert. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert, mit  $2 \times 5$  mL auf  $-78^{\circ}\text{C}$  temperiertem Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist in Pyridinlösung bei RT gemäß den Integralen im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum 48 h stabil, nach 8 d hat sie sich zu 10% zersetzt. In Toluollösung zeigt sie nach dreitägigem Erhitzen bei  $100^{\circ}\text{C}$  einen 10%igen Zerfall.

**Ausbeute:** 474 mg (37%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.18$  (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.88 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 1.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.66 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.42 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.66 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.99 (m, 6H, *m*/*p*-Ph; überlagert, 1H, *p*-Dip), 7.15 (m, 2H, *m*-Dip), 7.45 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.0$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 24.2 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 29.2 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 66.6 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 114.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 115.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.8 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *p*-Dip), 123.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.8$  Hz, *m*-Dip), 128.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz, *m*-Ph), 131.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.6$  Hz, *p*-Ph), 132.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.6$  Hz, *o*-Ph), 134.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 92.8$  Hz, *ipso*-Ph), 142.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz, *o*-Dip), 143.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 1.6$  Hz, *ipso*-Dip) ppm. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -10.9$  (br) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -9.0$  (br) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, THF):  $\delta = -8.8$  (br) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = -10.9$  (br) ppm. **CHN:**  $\text{C}_{41}\text{H}_{64}\text{NPSi}_3\text{Zr}$ , MW: 777.42 g/mol. Berechnet: C, 63.34; H, 8.30; N, 1.80. Gefunden: C, 60.92; H, 7.92; N, 1.98. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 763 (4), 692

(100), 514 (77), 473 (76), 425 (2). **FD-MS**:  $m/z$  (%) = 426 (100) [ $L^+$ ]. **IR** (Nujol): 1244 (s), 1225 (m), 1186 (s), 1049 (m), 744 (s), 704 (s), 696 (w), 517 (w), 465 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

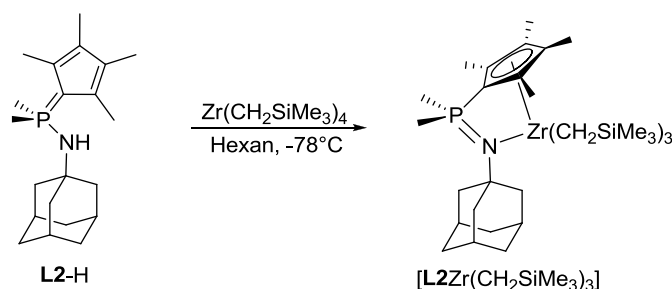
### 3.1.2 Synthese von $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$



Eine Lösung von 1.60 g  $Zr(CH_2SiMe_3)_4$  (3.65 mmol, 1.10 eq) in 45 mL Toluol wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und 1.00 g  $C_5H_4PMe_2NHDip$  (3.32 mmol, 1.00 eq) wurden als Feststoff langsam dazugegeben. Die hellgelbe Suspension wurde über Nacht auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das Rohprodukt in 25 mL Hexan aufgeschlämmt. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit 10 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingengt und über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Der gebildete Feststoff wurde über eine Umkehrfritte filtriert, mit  $2 \times 8$  mL auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiertem Hexan gewaschen und dann im FV getrocknet. Das Produkt wurde als blassorangefarbener Feststoff erhalten. Die Substanz ist in Pyridinlösung bei RT gemäß den Integralen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum 48 h stabil, nach 8 d hat sie sich zu 10% zersetzt.

**Ausbeute**: 1.66 g (77%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.28 (s, 27H,  $SiMe_3$ ), 0.84 (s, 6H,  $CH_2SiMe_3$ ), 0.98 (d,  $^2J_{HP}$  = 12.3 Hz, 6H,  $PMe_2$ ), 1.24 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.6 Hz, 12H,  $Me_2CH$ ), 3.14 (sept,  $^3J_{HH}$  = 6.6 Hz, 2H,  $Me_2CH$ ), 6.41 (m, 2H,  $H_{Cp}$ ), 6.67 (m, 2H,  $H_{Cp}$ ), 7.05 (m, 3H, *m/p*-Dip) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 3.7 (s,  $SiMe_3$ ), 15.3 (d,  $^1J_{CP}$  = 59.5 Hz,  $PMe_2$ ), 25.5 ( $Me_2CH$ ), 28.0 ( $Me_2CH$ ), 61.5 (s,  $CH_2SiMe_3$ ), 110.0 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 13.0 Hz,  $C_{Cp}$ ), 118.7 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 12.7 Hz,  $C_{Cp}$ ), 123.9 (d,  $^5J_{CP}$  = 4.0 Hz, *p*-Dip), 124.2 (d,  $^4J_{CP}$  = 3.5 Hz, *m*-Dip), 141.2 (d,  $^2J_{CP}$  = 6.2 Hz, *ipso*-Dip), 144.8 (d,  $^3J_{CP}$  = 6.4 Hz, *o*-Dip) ppm. Das Signal für das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 10.2 (br) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $Et_2O$ ):  $\delta$  = 12.5 (br) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, THF):  $\delta$  = 17.6 (br) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $d^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 10.2 (br) ppm. **CHN**:  $C_{31}H_{60}NPSi_3Zr$ , MW: 653.27 g/mol. Berechnet: C, 57.00; H, 9.26; N, 2.14. Gefunden: C, 53.73; H, 8.50; N, 2.08. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 642 (2), 564 (1), 515 (4), 301 (3) [ $L^+$ ], 177 (34), 162 (100). **FD-MS**:  $m/z$  (%) = 302 (100) [ $L^+$ ], 254 (7). **IR** (Nujol): 2361 (w), 1240 (s), 1225 (m), 1190 (s), 1047 (s), 743 (s), 710 (s), 696 (w), 606 (w), 517 (w), 583 (w), 488 (m), 451 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.3 Synthese von $[L2Zr(CH_2SiMe_3)_3]$

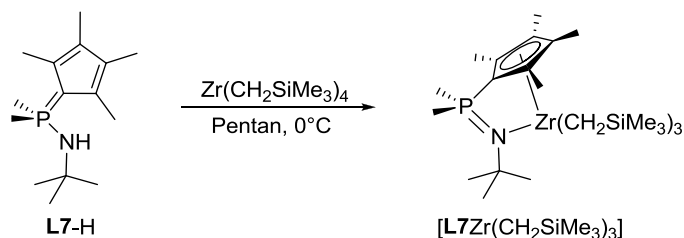


Eine Lösung von 1.10 g  $Zr(CH_2SiMe_3)_4$  (2.50 mmol, 1.10 eq) in 50 mL Hexan wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und 626 mg  $C_5Me_4PMe_2NHAd$  (2.27 mmol, 1.00 eq) wurden als Feststoff langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt, das

Lösungsmittelvolumen wurde auf 1/3 reduziert und die Lösung über Nacht bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelagert. Dabei hatte sich ein Niederschlag gebildet, der über eine Umkehrfritte filtriert und anschließend mit  $2 \times 7 \text{ mL}$  auf  $-78^{\circ}\text{C}$  temperiertem Hexan gewaschen wurde. Nach vollständiger Trocknung des Rückstands im FV wurde das gewünschte Produkt als blassgelber Feststoff erhalten. Die Substanz ist in Pyridinlösung bei RT gemäß der Integrale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach 24 h zu 16% und nach 48 h zu 73% zersetzt. Nach dreistündigem Erhitzen in Toluol bei  $100^{\circ}\text{C}$  ist sie zu 10%, nach 3 Tagen bei  $100^{\circ}\text{C}$  schließlich zu 100% zerfallen. In benzolischer Lösung zeigt sie nach 48 h bei RT einen 13%igen Zerfall und nach 5 d Lagerung bei RT einen 27%igen Zerfall. Neben dem Ligandsignal wurde bei der thermischen Zerfallsreaktion in Benzol im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein weiteres Signal bei 8.5 ppm detektiert ( $\delta = 8.5$  (60%), 15.1 (40%) ppm).

**Ausbeute:** 691 mg (44%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.39$  (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.50 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 1.29 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.67 (br m, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.92 (br m, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 2.00 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.08 (br m, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ; überlagert, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.4$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 12.5 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.9 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 23.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 51.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_2$ ), 30.8 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 36.9 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 48.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $\beta\text{-Ad}$ ), 54.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.4 \text{ Hz}$ ,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 60.9 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 121.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 126.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.1$  (br) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.9$  (br) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 7.7$  (br) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 2.1$  (br) ppm. **CHN:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{NPSi}_3\text{Zr}$ , MW: 683.34. Berechnet C, 58.00; H, 9.74; N, 2.05. Gefunden: C, 53.40; H, 7.88; N, 1.82. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 331 (1), 211 (1), 94 (1), 73 (100). **FD-MS:**  $m/z$  (%) = 595 (9), 399 (10), 374 (8), 312 (9), 259 (9), 212 (100), 196 (93), 150 (45). **IR** (Nujol): 1260 (m), 860 (m), 721 (w), 669 (w), 449 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.4 Synthese von $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$

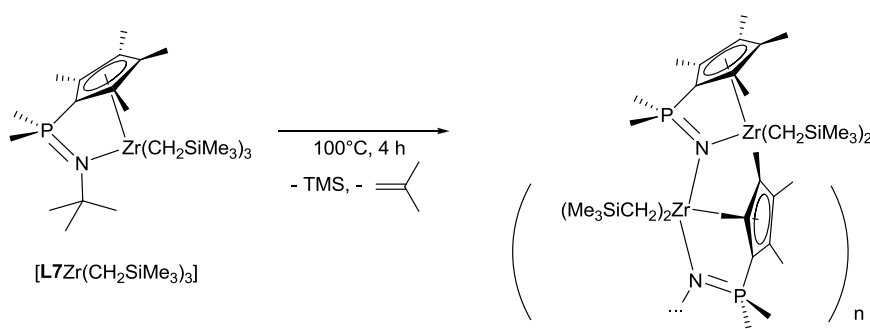


3.82 g  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (8.68 mmol, 1.10 eq) wurden in 35 mL Pentan gelöst und bei  $0^{\circ}\text{C}$  wurden 2.00 g  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NH}t\text{Bu}$  (7.89 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es entstand eine gelbe Suspension, die nach einigen Minuten in eine orangefarbene Lösung übergegangen war. Die Lösung wurde 5 h bei RT gerührt. Danach war die Reaktion gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse abgeschlossen. Es wurde auf die Hälfte eingengt und die Lösung wurde über Nacht bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelagert. Der entstandene weiße Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 10 \text{ mL}$  auf  $-78^{\circ}\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde ein beigefarbener Feststoff erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten. Die Verbindung ist mäßig löslich in Pentan und Hexan, aber gut löslich in Toluol, Benzol, THF und Pyridin.

**Ausbeute:** 2.42 g (51%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.45 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 1.21 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 11.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.31 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.00 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.02 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.5$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 12.5 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.9 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 22.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 51.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_2$ ), 34.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_3$ ), 53.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_3$ ), 59.8 (s,

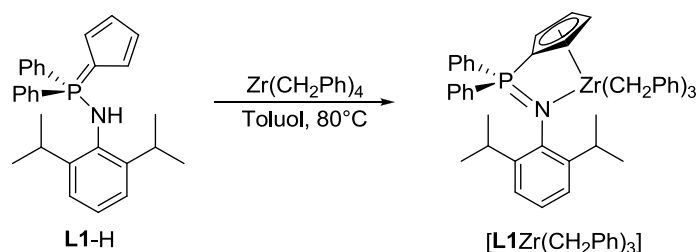
$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 121.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.3$  Hz,  $C_{\text{CP}}$ ), 126.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.3$  Hz,  $C_{\text{CP}}$ ) ppm. Das Signal für das *ipso*- $C_{\text{CP}}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.7$  (br) ppm. **CHN**:  $\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{NPSi}_3\text{Zr}$ , MW: 605.23 g/mol. Berechnet: C, 53.38; H, 9.99; N, 2.31. Gefunden: C, 45.11; H, 8.91; N, 2.06. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 253 (25) [ $\text{L}^+$ ], 238 (43), 196 (11), 134 (39), 122 (61), 107 (100), 91 (62). **IR** (ATR-FT): 2958 (m), 2862 (w), 2817 (w), 2764 (w), 1453 (w), 1429 (m), 1358 (w), 1329 (w), 1280 (w), 1236 (m), 1195 (w), 1140 (w), 1113 (w), 1085 (m), 1056 (w), 1032 (w), 938 (m), 904 (m), 884 (m), 848 (s), 818 (s), 775 (w), 751 (w), 720 (s), 698 (m), 669 (m), 534 (m), 486 (w), 453 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.5 Thermische Zersetzung von $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$



40 mg  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (66  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.6 mL  $d^8$ -Toluol gelöst und dann 4 h auf 100°C erhitzt. Gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse entstand dabei selektiv ein neues Signal bei -11.6 ppm. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigte das Auftreten von Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$  ppm, 12H) und *iso*-Buten ( $\delta = 1.60$  ppm, 6H und 4.71 ppm, 2H). Die Signale des Thermolyseproduktes waren aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz in Toluol nicht integrierbar. Die Substanz ist schwerlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln (Toluol, Hexan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Chloroform, Pyridin, THF, ACN). In DMSO kommt es zur chemischen Zersetzung unter quantitativer Bildung von Tetramethylsilan. Aufgrund der Löslichkeitseigenschaften der Substanz und der stöchiometrischen Bildung von *iso*-Buten und Tetramethylsilan wäre die Bildung eines über das Phosphazenen-Stickstoffatom  $\mu$ -verbrückten Polymers eine naheliegende Hypothese. Bei 50°C ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der Verbindung maßgeblich reduziert (3 h: 4% Zersetzung; 24 h: 27% Zersetzung).

### 3.1.6 Synthese von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$

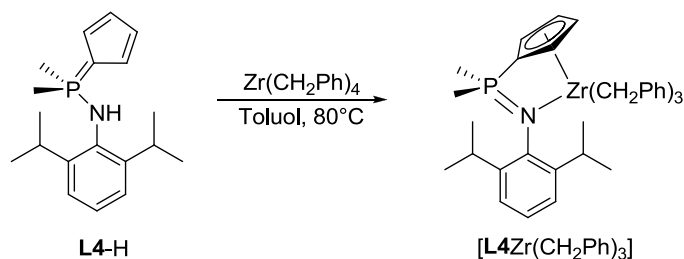


200 mg  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (470  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden als Feststoff bei 0°C zu einer Lösung von 308 mg  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (0.56 mmol, 1.20 eq) in 10 mL Toluol gegeben. Die gelbe Suspension wurde innerhalb von 1 h auf RT erwärmt. Dann wurde 5 h bei 80°C erhitzt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand in 30 mL Hexan suspendiert. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Der

blassgelb gefärbte Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz zerfällt bei 95°C in Toluollösung gemäß der Integrale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach 65 h zu 86%. Die Verbindung ist schwerlöslich in Hexan, mäßig löslich in Benzol, aber gut löslich in Dichlormethan.

**Ausbeute:** 172 mg (46%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.85 (br s, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 2.96 (br s, 6H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.09 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.23 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.26 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.78-6.83 (m, 4H,  $m\text{-Ph}_2\text{P}$ ), 6.89-6.99 (m, 3H,  $p\text{-Ph}$ ; überlagert, 2H,  $m\text{-Dip}$ ; überlagert, 6H,  $o\text{-}/p\text{-Ph}_2\text{P}$ ), 7.06 (m, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 7.24-7.29 (m, 12H,  $o\text{-}/m\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 24.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 29.5 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 76.4 (s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 91.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 117.4$  Hz,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ), 113.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.0 (s,  $p\text{-Ph}$ ), 124.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz,  $m\text{-Dip}$ ), 125.7 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $p\text{-Dip}$ ), 126.2 (s,  $o\text{-Ph}$ ), 126.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 89.8$  Hz,  $\text{ipso-Ph}_2\text{P}$ ), 128.6 (s,  $m\text{-Ph}$ ), 129.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.2$  Hz,  $m\text{-Ph}_2\text{P}$ ), 129.3 (s,  $p\text{-Ph}_2\text{P}$ ), 133.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz,  $o\text{-Ph}_2\text{P}$ ), 141.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz,  $\text{ipso-Dip}$ ), 145.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz,  $o\text{-Dip}$ ), 153.0 (s,  $\text{ipso-Ph}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.2 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{NPZr}$ , MW: 789.16 g/mol. Berechnet: C, 76.10; H, 6.64; N, 1.77. Gefunden: C, 71.10; H, 6.46; N, 2.35. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 425 (100), 410 (86), 382 (92), 250 (62), 183 (98), 162 (78). **IR** (ATR-FT): 3053 (s), 3017 (w), 2955 (m), 2917 (w), 2865 (w), 1591 (w), 1481 (w), 1457 (w), 1433 (m), 1382 (w), 1362 (w), 1308 (w), 1237 (w), 1204 (w), 1188 (m), 1107 (w), 1042 (w), 1028 (w), 1006 (w), 973 (w), 804 (m), 786 (m), 887 (w), 804 (m), 786 (s), 722 (s), 694 (s), 676 (m), 654 (m), 604 (m), 550 (m), 516 (s), 488 (m), 465 (w), 434 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.7 Synthese von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$



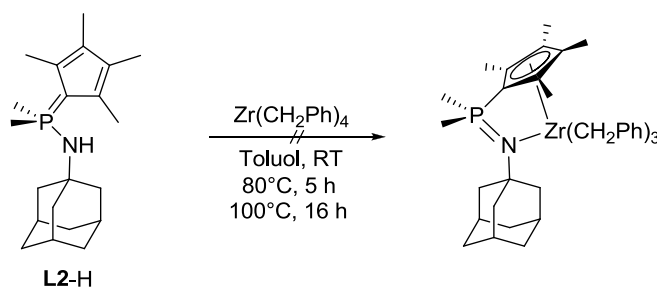
175 mg  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NHDip}$  (581  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden als Feststoff bei RT zu einer Lösung von 319 mg  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (0.70 mmol, 1.20 eq) in 10 mL Toluol gegeben, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Dann wurde 5 h bei 80°C erhitzt, wobei ein gelber Niederschlag entstanden war. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Suspension über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit 5 mL Toluol gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Der gelbe Feststoff ist schwerlöslich in Hexan, Benzol, Toluol und  $\text{Et}_2\text{O}$ , mäßig löslich in Brombenzol und THF, aber gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durch langsames Entfernen des Lösungsmittels *via* Gasphasendiffusion in Toluol erhalten. Die Substanz ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gemäß den Integralen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach 24 h bei RT vollständig erhalten, nach 48 h zu 7% und nach 8 d zu 16% zerfallen.

**Ausbeute:** 171 mg (45%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.66 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.5$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.12 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.00 (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.01 (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.74-6.82 (m, 9H,  $o\text{-}/p\text{-Ph}$ ), 7.11 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6H,  $m\text{-Ph}$ ), 7.20 (m, 3H,  $m\text{-}/p\text{-Dip}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 14.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 52.0$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 25.9 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.5 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 74.7 (s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 92.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 113.2$  Hz,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ), 112.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.5 (s,  $p\text{-Ph}$ ), 123.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.2 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.3$  Hz,  $m\text{-Dip}$ ), 125.7 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.9$  Hz,  $p\text{-Dip}$ ), 125.5 (s,  $o\text{-Ph}$ ), 128.2 (s,  $m\text{-Ph}$ ), 139.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.5$  Hz,  $\text{ipso-Dip}$ ), 145.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz,  $o\text{-Dip}$ ), 152.8 (s,  $\text{ipso-Ph}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):



$\delta = 17.6$  ppm. **CHN**:  $C_{40}H_{48}NPZr$ , MW: 665.02 g/mol. Berechnet: C, 72.24; H, 7.28; N, 2.11. Gefunden: C, 67.93; H, 7.10; N, 2.48. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 362 (30), 347 (39), 319 (16), 177 (60), 162 (100), 91 (81), 77 (48). **IR** (ATR-FT): 3176 (w), 3058 (w), 3024 (w), 2961 (w), 2926 (w), 2866 (w), 1433 (w), 1360 (w), 1345 (w), 1326 (w), 1290 (w), 1253 (w), 1224 (w), 1206 (w), 1184 (w), 1103 (m), 1042 (m), 950 (m), 887 (w), 864 (w), 848 (w), 826 (w), 790 (m), 750 (m), 724 (m), 712 (m), 695 (s), 634 (w), 614 (w), 517 (w), 477 (w), 442 (w)  $cm^{-1}$ .

### 3.1.8 Versuch zur Darstellung von $[L2Zr(CH_2Ph)_3]$

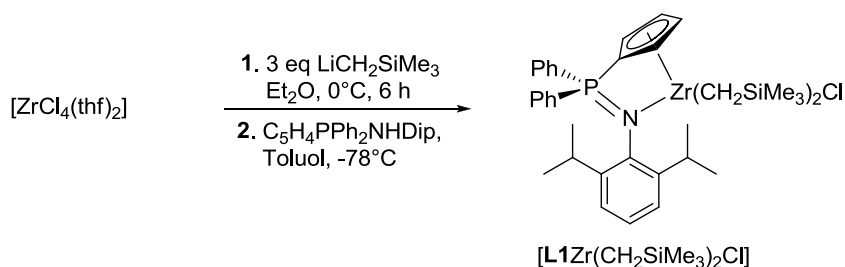


143 mg  $C_5Me_4PMe_2NHAd$  (431  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden als Feststoff bei RT zu einer Lösung von 294 mg  $Zr(CH_2Ph)_4$  (0.65 mmol, 1.51 eq) in 10 mL Toluol gegeben. Dann wurde 3 h bei 80°C erhitzt. Mittels  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischer Analyse konnte nach dieser Zeit keine Umsetzung festgestellt werden. Es wurde weitere 16 h bei 100°C erhitzt, was gemäß  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischer Analyse zu einem unselektiven Reaktionsverlauf führte.

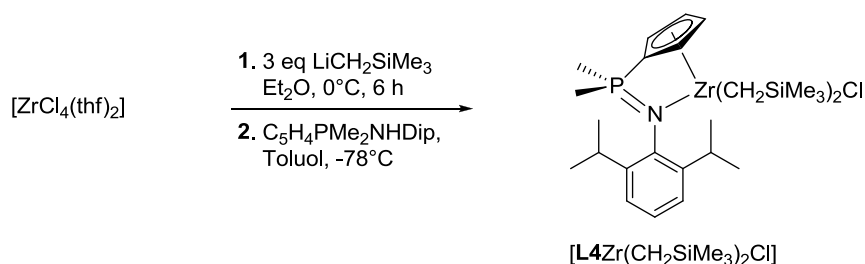
$^{31}P$ -NMR (81.0 MHz, Toluol):  $\delta = 9.4$  (50%), 10.5 (22%), 10.8 (28%) (nicht aufgeführt: viele kleine und teilweise breite Signale zwischen 10-15 ppm, die miteinander überlagern und sich deswegen nicht sinnvoll integrieren lassen).

### 3.1.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Verbindungen des Typs $[(CpPN)Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$

Eine Suspension von  $[ZrCl_4(thf)_2]$  (1.20 eq) in  $Et_2O$  (Verdünnung ca. 0.1 mol/L) wird auf 0°C abgekühlt und  $LiCH_2SiMe_3$  (3.60 eq) als Feststoff dazugegeben. Es wird 6 h bei 0°C gerührt, dann über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Filtrat im FV bei 0°C weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen (Verdünnung ca. 0.1 mol/L), kurz mit Ultraschall behandelt und die Lösung dann auf -78°C gekühlt. Anschließend wird der entsprechende Ligand (1.00 eq) als Feststoff dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT erwärmt, das Lösungsmittel auf die Hälfte des Ausgangsvolumens reduziert und dann über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wird in zwei Portionen mit wenig Toluol gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Für die Verbindung  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}C_5Me_4PMe_2NtBu)Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$  wurde ein von der AAV abweichendes Syntheseprotokoll erarbeitet, da die Verbindung eines weiteren Aufreinigungsschrittes bedarf. Die Komplexe sind im Allgemeinen schwerlöslich in Hexan, mäßig löslich in Toluol und Benzol, aber gut löslich in  $CH_2Cl_2$ . Von allen dargestellten Komplexen wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus Toluollösung bei -30°C erhalten.

3.1.10 Synthese von  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ Eingesetzte Edukte:1.34 g  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (3.54 mmol, 1.20 eq)1.00 g  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (10.6 mmol, 3.60 eq)1.26 g  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (2.95 mmol, 1.00 eq)

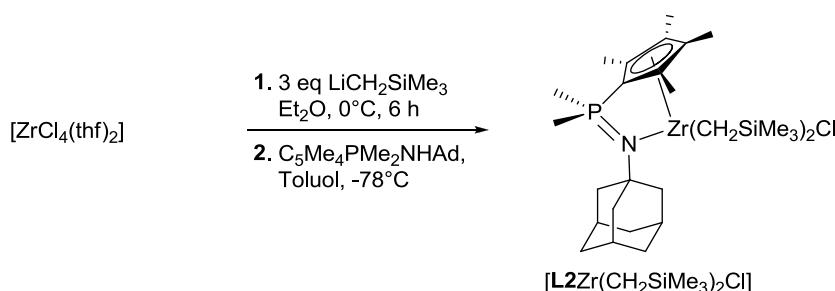
**Ausbeute:** 1.27 g (59%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.43 (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.41 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 3.00 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.53 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.80 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.87 (m, 4H, *m*-Ph), 6.98 (m, 2H, *m*-Dip; überlagert, 2H, *p*-Ph), 7.08 (br m, 1H, *p*-Dip), 7.22 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 3.2 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 24.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 29.5 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 59.1 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 113.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 122.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 124.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.3$  Hz, *m*-Dip), 125.2 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz, *p*-Dip), 128.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz, *m*-Ph), 133.1 (s, *p*-Ph), 133.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz, *o*-Ph), 145.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz, *o*-Dip) ppm. Die Signale für die *ipso*-C-Atome konnten nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 11.2 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{ClINPSi}_2\text{Zr}$ , MW: 725.65 g/mol. Berechnet: C, 61.24; H, 7.36; N, 1.93. Gefunden: C, 55.28; H, 6.44; N, 1.81. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 425 (74)  $[\text{L}^+]$ , 382 (54), 360 (20), 250 (24), 185 (24), 176 (100). **FD-MS:**  $m/z$  (%) = 720 (12), 691 (16), 625 (50), 613 (100), 600 (15), 505 (45), 453 (35). **IR** (ATR-FT): 2947 (m), 2865 (w), 1434 (m), 1239 (s), 1187 (m), 1108 (m), 1048 (w), 907 (m), 848 (s), 813 (s), 787 (s), 734 (w), 723 (w), 704 (w), 696 (w), 675 (w), 656 (m), 603 (m), 539 (m), 529 (m), 516 (m), 492 (w), 465 (w), 437 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

3.1.11 Synthese von  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ Eingesetzte Edukte:1.45 g  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (3.83 mmol, 1.20 eq)1.08 g  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (11.5 mmol, 3.60 eq)960 mg  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NHDip}$  (3.19 mmol, 1.00 eq)

**Ausbeute:** 1.12 g (58%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.32 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.80 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.6$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.00 (s,  $^2J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.49 (s,  $^2J_{\text{HH}} = 9.9$  Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 2.83 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.27 (m,

2H,  $H_{Cp}$ ), 6.77 (m, 2H,  $H_{Cp}$ ), 7.06 (m, 3H,  $m/p$ -Dip) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 3.4 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 13.2 (d,  $^1J_{CP}$  = 58.8 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 25.6 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.3 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 58.2 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 111.1 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 13.2 Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ), 120.7 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 13.0 Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ), 124.4 (d,  $^4J_{CP}$  = 3.6 Hz,  $m$ -Dip), 125.3 (d,  $^5J_{CP}$  = 3.9 Hz,  $p$ -Dip), 139.8 (d,  $^2J_{CP}$  = 7.6 Hz,  $ipso$ -Dip), 145.4 (d,  $^3J_{CP}$  = 6.0 Hz,  $o$ -Dip) ppm. Das Signal für das  $ipso$ - $\text{C}_{Cp}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 16.8 ppm. **CHN**:  $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{ClINPSi}_2\text{Zr}$ , MW: 601.51 g/mol. Berechnet: C, 53.91; H, 8.21; N, 2.33. Gefunden: C, 47.90; H, 7.38; N, 2.19. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 301 (2), 190 (4), 177 (45), 162 (100), 120 (16), 73 (76). **FD-MS**:  $m/z$  (%) = 617 (49), 602 (75), 301 (100). **IR** (ATR-FT): 2949 (m), 2916 (w), 2900 (w), 2805 (w), 1434 (w), 1308 (w), 1237 (m), 1192 (m), 1107 (w), 1047 (m), 1006 (m), 949 (w), 934 (w), 914 (w), 888 (m), 806 (m), 846 (s), 823 (m), 805 (s), 788 (s), 752 (m), 736 (m), 707 (s), 675 (s), 588 (w), 567 (w), 520 (m), 479 (m), 454 (m), 433 (m), 416 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.12 Synthese von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$



#### Eingesetzte Edukte:

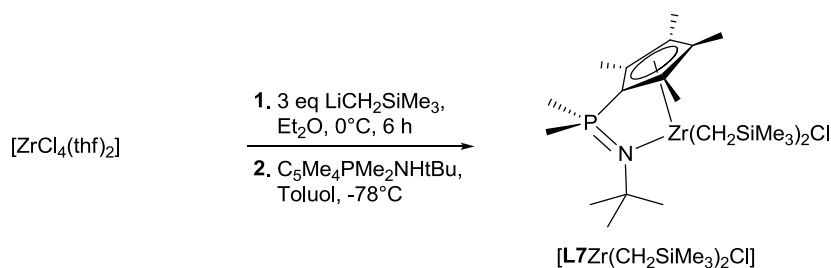
1.00 g  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (2.66 mmol, 1.20 eq)

0.75 g  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (7.97 mmol, 3.60 eq)

734 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  (2.21 mmol, 1.00 eq)

Die Substanz zersetzt sich in toluolischer Lösung gemäß der Integrale im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum nach 4 h bei  $100^\circ\text{C}$  zu 31%. Dabei kommt es zur Bildung dreier etwa gleich intensiver neuer Signale im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta$  = 7.7, 8.5 und 10.3 ppm.

**Ausbeute:** 1.01 g (54%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.19 (br m, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.38 (d,  $^2J_{HH}$  = 10.8 Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.51 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.19 (d,  $^2J_{HP}$  = 12.0 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.59 (br m, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.90 (br m, 6H,  $\beta$ -Ad), 1.97 (s, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 2.01 (br m, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.07 (br m, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.2 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 12.1 (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 14.9 (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 21.8 (d,  $^1J_{CP}$  = 53.2 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.6 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.5 (s,  $\delta$ -Ad), 46.3 (d,  $^3J_{CP}$  = 8.7 Hz,  $\beta$ -Ad), 56.8 (d,  $^2J_{CP}$  = 4.7 Hz,  $\alpha$ -Ad), 59.7 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 122.8 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 15.1 Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ), 130.0 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 12.9 Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ) ppm. Das Signal für das  $ipso$ - $\text{C}_{Cp}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 9.8 ppm. **CHN**:  $\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{ClINPSi}_2\text{Zr}$ , MW: 631.58 g/mol. Berechnet: C, 55.15; H, 8.78; N, 2.22. Gefunden: C, 45.23; H, 6.92; N, 2.08. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 331 (8), 211 (9), 196 (13), 151 (24), 122 (24), 94 (50), 73 (100). **FD-MS**:  $m/z$  (%) = 556 (9), 481 (27), 432 (10), 407 (16), 391 (14), 328 (100), 286 (15). **IR** (ATR-FT): 2908 (m), 2848 (m), 1305 (w), 1235 (m), 1147 (w), 1130 (w), 1100 (w), 1039 (w), 940 (w), 911 (m), 894 (m), 848 (s), 823 (s), 779 (w), 720 (s), 670 (m), 655 (m), 619 (w), 504 (w), 482 (m), 436 (w), 420 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

3.1.13 Synthese von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ 

1.00 g  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (2.66 mmol, 1.20 eq) wurden in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  750 mg  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (7.97 mmol, 3.60 eq) zugegeben. Es wurde 6 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, dann wurde die Reaktionsmischung über Celite<sup>®</sup> filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde bei  $0^\circ\text{C}$  vollständig eingeeengt, der Rückstand wurde mit 30 mL Toluol versetzt und der Feststoff mittels Ultraschall in Lösung gebracht. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 560 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHtBu}$  (2.21 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Dabei hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet. Das Lösungsmittel wurde auf die Hälfte des Ausgangsvolumens reduziert und anschließend über eine Umkehrfritte filtriert. Der weiße Rückstand wurde im FV getrocknet und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $d^5$ -Py wurden zwei Signale detektiert:  $\delta = 14.3$  (77%), 16.8 (23%) ppm. Der Rückstand wurde mit  $5 \times 20$  mL Toluol gewaschen und das gelbe Filtrat auf ca. 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Die klare gelbe Lösung wurde über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt, wobei ein kristalliner Niederschlag entstand. Dieser wurde über eine bei  $-30^\circ\text{C}$  vorgekühlte Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 10$  mL auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühltem Toluol gewaschen. Der weiße Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz zeigt in toluolischer Lösung gemäß der Integrale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach 2 h bei  $50^\circ\text{C}$  keine Zersetzung. Auch nach weiterem zweistündigem Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  fand keine Zersetzung statt.

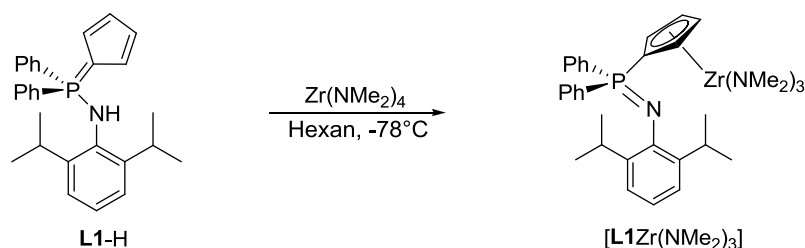
**Ausbeute:** 816 mg (55%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.14$  (br d,  $^2J_{\text{HH}} = 9.4$  Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.39 (br d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.2$  Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.52 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.12 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 11.2$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.24 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.06 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.1$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 12.1 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.9 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 53.2$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 33.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.7$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 55.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 59.6 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 128.1 (überlagert durch Lösungsmittelsignal,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 130.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.9$  ppm. **CHN:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{ClNPSi}_2\text{Zr}$ , MW: 553.46 g/mol. Berechnet: C, 49.91; H, 8.92; N, 2.53. Gefunden: C, 44.01; H, 7.47; N, 2.78. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 253 (37) [ $\text{L}^+$ ], 238 (63), 207 (26), 196 (14), 133 (43), 118 (37), 107 (40), 91 (24), 77 (25), 58 (100). **IR** (ATR-FT): 2946 (m), 2915 (m), 1450 (w), 1415 (w), 1391 (w), 1364 (w), 1311 (w), 1292 (w), 1247 (w), 1232 (m), 1188 (m), 1146 (w), 1082 (s), 1027 (m), 941 (w), 902 (s), 857 (s), 839 (s), 819 (s), 769 (w), 743 (s), 716 (s), 674 (s), 568 (w), 544 (w), 503 (w), 488 (m), 420 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3.2 Darstellung über den Weg der Amineliminierung

### 3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Verbindungen des Typs [(CpPN)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

Zu einer Lösung von Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (1.20 eq) in Hexan oder Pentan (Verdünnung 0.1 mol/L) wurde bei -78°C portionsweise der entsprechende Ligand als Feststoff (1.00 eq) zugegeben. Die Suspension wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittelvolumen auf die Hälfte des Ausgangsvolumens reduziert, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde über Nacht bei -30°C gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Der weiße Feststoff wurde über eine Umkehrfritte filtriert und in zwei Portionen mit auf -78°C temperiertem Pentan gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand im FV getrocknet.

### 3.2.2 Synthese von [L1Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]



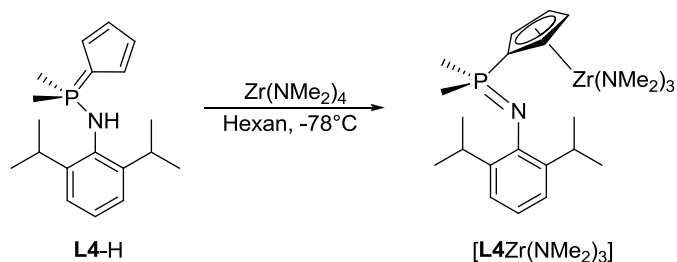
#### Eingesetzte Edukte:

2.08 g Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (7.75 mmol, 1.20 eq)

3.19 g C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHDip (6.46 mmol, 1.00 eq)

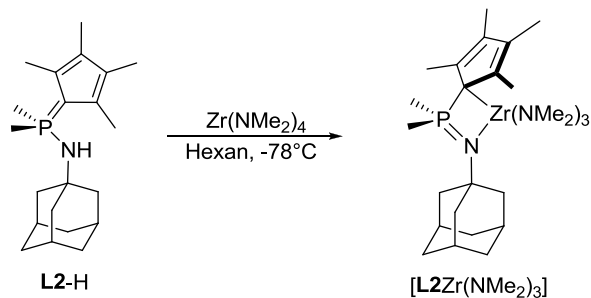
**Ausbeute:** 2.33 g (68%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 2.92 (s, 18H, NMe<sub>2</sub>), 3.76 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 6.27 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.59 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.90-7.06 (m, 6H, *m*-/*p*-Ph; überlagert, 1H, *p*-Dip), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, *m*-Dip), 7.43 (m, 4H, *o*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 24.1 (s, Me<sub>2</sub>CH), 28.9 (s, Me<sub>2</sub>CH), 45.1 (s, NMe<sub>2</sub>), 113.6 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.7 Hz, C<sub>Cp</sub>), 116.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 142.1 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 117.5 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.9 Hz, C<sub>Cp</sub>), 119.9 (d, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 5.7 Hz, *p*-Dip), 123.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, *m*-Dip), 128.2 (überlagert von Lösungsmittelsignal, *m*-Ph), 130.7 (s, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.4 Hz, *o*-Ph), 135.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 90.2 Hz, *ipso*-Ph), 142.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, *o*-Dip), 144.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 1.5 Hz, *ipso*-Dip) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -12.4 ppm. **CHN:** C<sub>35</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>PZr, MW: 647.99 g/mol. Berechnet: C, 64,87; H, 7,62; N, 8,65. Gefunden: C, 63,26; H, 6,81; N, 7,40. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 425 (14), 253 (12), 133 (18), 28 (100). **FD-MS:** *m/z* (%) = 745 (20.6), 439 (37.3), 428 (12.7), 362 (100). **IR** (Nujol): 2855 (s), 1400 (s), 702 (m), 453 (m), 415 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.3 Synthese von [L4Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

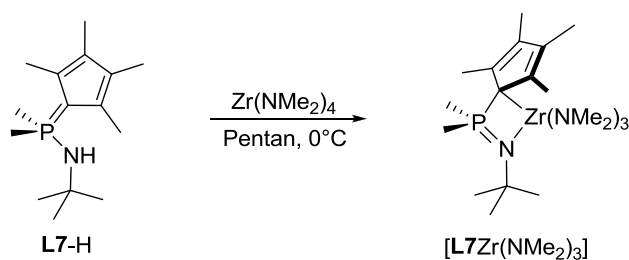


Eingesetzte Edukte:682 mg  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (2.55 mmol, 1.00 eq)770 mg  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NHDip}$  (2.55 mmol, 1.00 eq)

**Ausbeute:** 1.21 g (90%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.28 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.0 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.35 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 2.92 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.76 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.09 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.42 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.08 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 1H, *p*-Dip), 7.25 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz,  $^5J_{\text{HP}}$  = 1.2 Hz, 2H, *m*-Dip) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 19.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 62.7 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 24.4 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.5 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 45.0 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 113.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 11.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 114.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 11.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 118.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 126.6 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.8 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 4.1 Hz, *p*-Dip), 123.1 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 3.3 Hz, *m*-Dip), 142.8 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 7.6 Hz, *o*-Dip), 145.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 3.0 Hz, *ipso*-Dip) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -11.3 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{PZr}$ , MW: 523.85 g/mol. Berechnet: C, 57.32; H, 8.66; N, 10.70. Gefunden: C, 54.07; H, 8.07; N, 9.29. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 301 (23), 286 (26), 258 (12), 177 (28), 162 (100). **FD-MS:**  $m/z$  (%) = 426 (80.2), 302 (100). **IR** (Nujol): 2854 (s), 1400 (m), 671 (w), 465 (m), 440 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

3.2.4 Synthese von  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ Eingesetzte Edukte:2.50 g  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (9.35 mmol, 1.20 eq)2.58 g  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  (7.77 mmol, 1.00 eq)

**Ausbeute:** 3.21 g (78%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.29 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 11.7 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.62 (br m, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.79 (br m, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.00 (s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.18 (br m, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.32 (br m, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 3.04 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.1 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.3 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 48.6 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.7 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.8 (s,  $\delta$ -Ad), 45.1 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 46.3 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.5 Hz,  $\beta$ -Ad), 55.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.0 Hz,  $\alpha$ -Ad), 76.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 98.4 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 9.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 126.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 13.3 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{PZr}$ , MW: 553.92 g/mol. Berechnet: C, 58.54; H, 9.28; N, 10.11. Gefunden: C, 56.05; H, 8.87; N, 7.21. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 332 (3), 269 (2), 227 (42), 211 (19), 196 (18), 170 (100), 150 (65), 136 (14). **FD-MS:**  $m/z$  (%) = 323 (13), 316 (100), 82 (72). **IR** (Nujol): 2854 (s), 2761 (w), 1399 (m), 1294 (w), 1282 (w), 1034 (s), 902 (w), 777 (m), 679 (w), 646 (m), 534 (m), 482 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

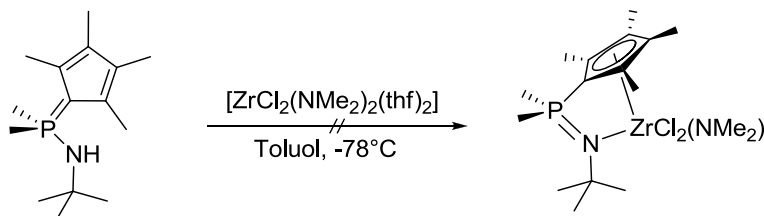
3.2.5 Synthese von  $[\text{L7Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ 

Eingesetzte Edukte:2.31 g  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (8.68 mmol, 1.10 eq)2.00 g  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NH}t\text{Bu}$  (7.89 mmol, 1.00 eq)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Die Substanz zeigt in toluolischer Lösung gemäß der Integrale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach 24 h bei  $50^\circ\text{C}$  keine Zersetzung. Auch nach weiterem 24-stündigem Erhitzen bei  $100^\circ\text{C}$  ist die Substanz vollständig erhalten.

**Ausbeute:** 2.65 g (71%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.20$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.25 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 11.7$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.17 (d,  $^4J_{\text{HP}} = 1.5$  Hz, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 3.03 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.1$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.3 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 48.8$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 33.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.4$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 45.0 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 54.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 75.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 99.2$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 9.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 129.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.0$  ppm. **CHN:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{PZr}$ , MW: 475.81 g/mol. Berechnet: C, 53.01; H, 9.53; N, 11.78. Gefunden: C, 48.15; H, 9.44; N, 9.82. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 253 (43) [ $\text{L}^+$ ], 236 (100), 196 (17), 133 (30), 118 (38), 76 (29). **IR** (ATR-FT): 2960 (w), 2814 (w), 2759 (m), 1428 (w), 1358 (w), 1335 (w), 1295 (w), 1281 (w), 1262 (m), 1237 (m), 1214 (m), 1195 (m), 1088 (m), 1053 (w), 1030 (w), 962 (w), 933 (s), 915 (m), 851 (m), 836 (m), 776 (w), 763 (w), 742 (m), 721 (w), 698 (w), 627 (w), 518 (m), 430 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.6 Versuch der Darstellung von $[\text{L7ZrCl}_2(\text{NMe}_2)]$

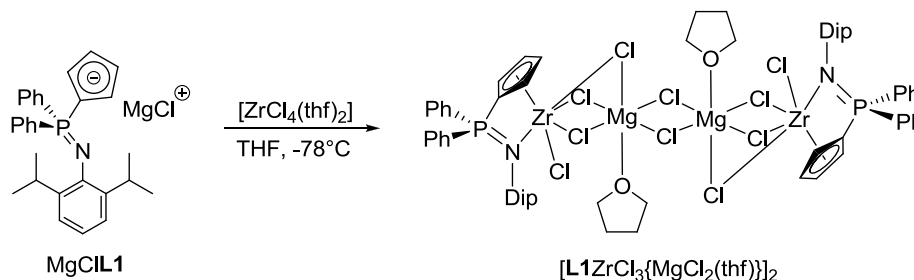


500 mg  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  (1.26 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Toluol suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 321 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NH}t\text{Bu}$  (1.26 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Dabei hatten sich ein weißer Feststoff und eine blassgelbe flüssige Phase gebildet. Gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse enthielt die Lösung keine phosphorhaltigen Verbindungen. Es wurde auf die Hälfte eingeeengt, 30 min bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, über eine Umkehrfritte filtriert und der weiße Rückstand mit  $3 \times 5$  mL Toluol gewaschen. Der weiße Feststoff ist schwerlöslich in Benzol, aber löslich in Dichlormethan.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.7$  (5%), 13.8 (58%), 15.4 (33%), 19.1 (5%) ppm.

### 3.3 Versuch der Darstellung über den Weg der Salzmetathese

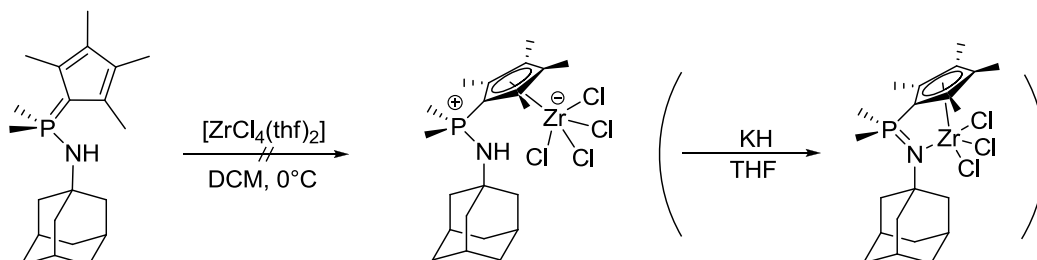
#### 3.3.1 Synthese von $[\text{L1ZrCl}_3\{\text{MgCl}_2(\text{thf})\}]_2$



Eine Lösung von 1.00 g  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (2.35 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF wurde auf 0°C abgekühlt und 930  $\mu\text{L}$  einer 2.53 M etherischen Lösung von  $i\text{PrMgCl}$  (2.35 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei RT gerührt und dann bei -78°C zu einer Lösung von 887 mg  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (2.35 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF zugegeben. Innerhalb von 16 h wurde auf RT erwärmt und dann das Lösungsmittel im FV entfernt. Der Rückstand wurde mit  $3 \times 10$  mL Pentan gewaschen, im FV getrocknet und dann in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $3 \times 10$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit  $3 \times 5$  mL Toluol gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde das gewünschte Produkt als blassorangefarbener Feststoff erhalten. Das koordinierte THF konnte aus dem Feststoff im FV bei 100°C nicht entfernt werden.

**Ausbeute:** 612 mg (33%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  = 0.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.74 (br s, 4H, *thf*), 3.29 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.58 (br s, 4H, *thf*), 5.89 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 5.99 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.94 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, *p*-Dip), 7.36-7.48 (m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 7.57-7.61 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  = 23.1 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 25.0 (s, *thf*), 28.0 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 66.9 (s, *thf*), 113.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 19.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 116.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.1 (s, *m*-Dip), 123.3 (s, *p*-Dip), 127.2 (s, *p*-Ph), 128.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz, *m*-Ph), 129.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 86.1$  Hz, *ipso*-Ph), 132.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz, *ipso*-Dip), 132.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz, *o*-Ph), 147.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *o*-Dip) ppm. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  = 24.7 ppm. **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 1073.5 (4), 1055.5 (1), 1001.4 (100), 965.5 (4), 931.4 (2), 792.4 (2), 426.2 (32). **IR** (ATR-FT): 3059 (w), 2961 (m), 2885 (w), 1459 (w), 1437 (m), 1363 (w), 1322 (w), 1260 (w), 1180 (w), 1106 (s), 1017 (s), 954 (w), 861 (w), 795 (s), 748 (w), 691 (s), 618 (w), 594 (w), 533 (m), 516 (s), 477 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.2 Versuch der Darstellung von $[\text{L2ZrCl}_3]$ via Präkoordination



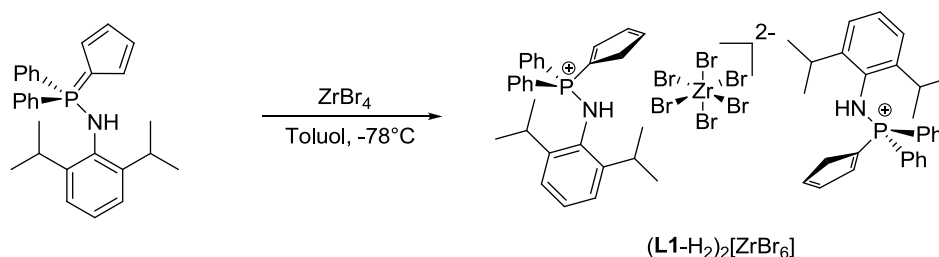
1.14 g  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (3.02 mmol, 1.00 eq) wurde in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und bei 0°C mit 1.00 g  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  (3.02 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die gelbe Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und dann  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.



$^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz):  $\delta = 17.1$  (36%), 26.7 (31%), 30.7 (7%), 35.3 (2%), 36.6 (2%), 45.6 (20%), 52.1 (2%) ppm.

Aufgrund des unselektiven Reaktionsverlaufs wurde auf den zweiten Reaktionsschritt verzichtet.

### 3.3.3 Darstellung von $[\text{L1-H}_2]_2[\text{ZrBr}_6]$



Zu einer dunkelbraunen Suspension von 483 mg  $\text{ZrBr}_4$  (1.17 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam 500 mg  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (1.17 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf RT erwärmt und dann für 2 d bei  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 2.5$  mL Toluol gewaschen. Der Feststoff wurde im FV getrocknet. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 0.88$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.02 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.37 (s, 2H,  $\text{CH}_{2(\text{Cp})}$ ), 6.81 (br m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.23 (br m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.29 (br m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.52-7.84 (m, 10H, *o*-/*m*-/*p*-Ph; überlagert, 3H, *m*-/*p*-Dip) ppm. Es konnte kein Signal für das NH-Proton gefunden werden.  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (br s, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.13 (sept, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.66 (br s, 2H,  $\text{CH}_{2(\text{Cp})}$ ), 6.72 (br s, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.96 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.13 (m, 1H, *p*-Dip), 7.15 (br, s, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.21 (br s, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.47-7.53 (m, 4H, *o*-Ph), 7.60-7.68 (m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 9.79 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 6.9$  Hz, NH) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 23.5$  (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 29.8 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 46.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz,  $\text{CH}_{2(\text{Cp})}$ ), 105.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 123.1$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.7$  Hz, *m*-Dip), 129.8 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz, *p*-Dip), 130.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.6$  Hz, *m*-Ph), 133.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 18.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 134.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz, *o*-Ph), 135.6 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, *p*-Ph), 148.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 9.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 149.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, *o*-Dip), 158.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Die Signale der *ipso*-Aryl-Kohlenstoffatome konnten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 28.2$  ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.3$  ppm.

## 3.4 Darstellung von Chlorido-Spezies über Derivatisierung der Amide

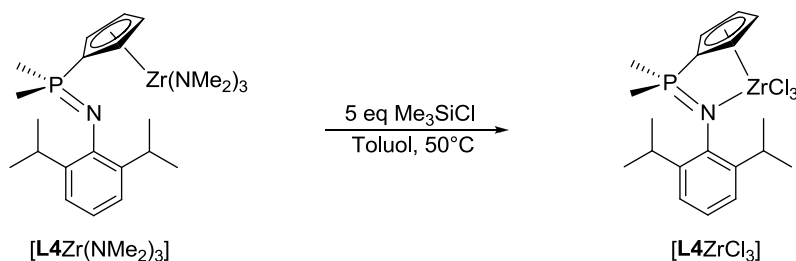
### 3.4.1 Darstellung von $[\text{L1ZrCl}_3]$



750 mg [**L1**Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (1.16 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL Toluol gelöst und bei RT 740 µL Me<sub>3</sub>SiCl (5.79 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 50°C erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit 2 × 10 mL Toluol gewaschen. Der beige Feststoff wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in aliphatischen, aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln, mäßig löslich in THF, aber gut löslich in DMSO und Pyridin.

**Ausbeute:** 606 mg (84%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO): δ = 0.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 3.27 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 5.92 (br s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.02 (br s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 2H, *m*-Dip), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, *p*-Dip), 7.33-7.40 (m, 4H, *o*-Ph), 7.45-7.50 (m, 4H, *m*-Ph), 7.58-7.62 (m, 2H, *p*-Ph) ppm. **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, d<sup>5</sup>-Py): δ = 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 3.67 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 6.75 (br s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.91 (br s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.13 (m, 2H, *m*-Dip), 7.24 (m, 1H, *p*-Dip), 7.29-7.34 (m, 4H, *m*-Ph), 7.45-7.50 (m, 2H, *p*-Ph), 7.64-7.70 (m, 4H, *o*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO): δ = 23.0 (s, Me<sub>2</sub>CH), 28.0 (s, Me<sub>2</sub>CH), 113.4 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 20.0 Hz, C<sub>Cp</sub>), 116.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.4 Hz, C<sub>Cp</sub>), 123.1 (s, *m*-Dip), 127.2 (s, *p*-Dip), 127.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.3 Hz, *m*-Ph), 132.1 (s, *p*-Ph), 132.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.2 Hz, *o*-Ph), 137.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, *ipso*-Dip), 147.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, *o*-Dip) ppm. Die Signale für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>- und die *ipso*-C<sub>Ph</sub>-Atome konnten nicht detektiert werden. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, d<sup>5</sup>-Py): δ = 23.6 (s, Me<sub>2</sub>CH), 29.0 (s, Me<sub>2</sub>CH), 115.2 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 19.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 117.9 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 124.2 (s, *m*-Dip), 125.8 (s, *p*-Dip), 128.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.4 Hz, *m*-Ph), 132.4 (s, d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, *p*-Ph), 133.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.0 Hz, *o*-Ph) ppm. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome waren im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht zu beobachten. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO): δ = 24.7 ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, d<sup>5</sup>-Py): δ = 25.4 ppm. **CHN:** C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>3</sub>NPZr, MW: 622.12 g/mol. Berechnet: C, 55.99; H, 5.02; N, 2.25. Gefunden: C, 54.26; H, 5.83; N, 2.08. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 621 (7) [M<sup>+</sup>], 607 (5), 425 (100), 410 (61), 382 (70), 185 (51), 162 (60), 84 (49), 49 (61). **ESI-MS:** *m/z* (%) = 426.3 (100). **IR** (ATR-FT): 3057 (w), 2908 (w), 2919 (w), 2860 (w), 1588 (w), 1493 (w), 1457 (w), 1435 (m), 1379 (w), 1358 (w), 1337 (w), 1314 (w), 1253 (w), 1240 (w), 1207 (w), 1178 (m), 1115 (m), 1098 (m), 1049 (m), 998 (m), 970 (m), 946 (w), 934 (w), 821 (s), 792 (s), 754 (m), 734 (m), 721 (m), 705 (m), 694 (s), 681 (m), 652 (m), 618 (w), 606 (m), 552 (m), 543 (m), 530 (w), 519 (s), 490 (w), 464 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 3.4.2 Darstellung von [**L4**ZrCl<sub>3</sub>]

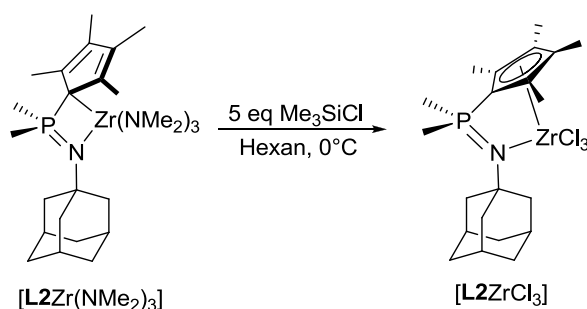


100 mg [**L4**Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (191 µmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei RT 0.12 mL Me<sub>3</sub>SiCl (0.95 mmol, 5.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 50°C erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit 2 × 2 mL Toluol gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im FV getrocknet. Der Feststoff ist schwerlöslich in Hexan, Benzol, Toluol und chlorierten Lösungsmitteln, mäßig löslich in ACN und THF, aber gut löslich in DMSO.

**Ausbeute:** 61 mg (65%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO): δ = 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 1.80 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.1 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 3.47 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 5.86 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.15

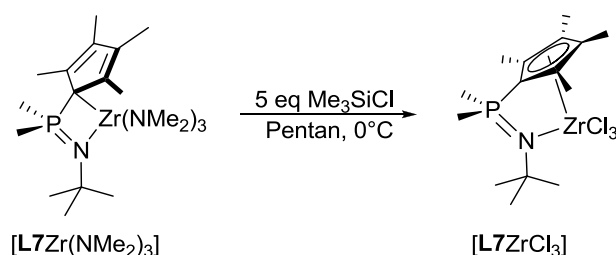
(br m, 2H,  $H_{Cp}$ ), 7.13 (m, 2H, *m*-Dip), 7.17 (d,  $^3J_{HH} = 5.5$  Hz, 1H, *p*-Dip) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta = 14.5$  (d,  $^1J_{CP} = 71.5$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 23.8 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 27.9 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 111.8 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 18.6$  Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ), 112.5 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 17.2$  Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ), 123.3 (s, *m*-Dip), 126.9 (s, *p*-Dip), 132.4 (d,  $^2J_{CP} = 8.2$  Hz, *ipso*-Dip), 147.8 (d,  $^3J_{CP} = 2.8$  Hz, *o*-Dip) ppm. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{Cp}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta = 25.7$  ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz, Toluol):  $\delta = 24.0$  ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz, ACN):  $\delta = 25.6$  ppm. CHN:  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{NPZr}$ , MW: 497.98 g/mol. Berechnet: C, 45.83; H, 5.46; N, 2.81. Gefunden: C, 46.37; H, 5.83; N, 3.25. EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 197 (8), 111 (49), 97 (62), 91 (100), 85 (61), 71 (80), 57 (88). ESI-MS:  $m/z$  (%) = 681.7 (16), 609.7 (4), 374.4 (25), 302.4 (100).

### 3.4.3 Darstellung von $[\text{L2ZrCl}_3]$



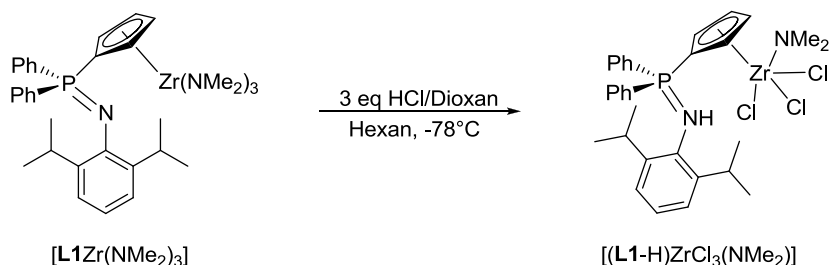
1.00 g  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (1.81 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL Hexan gelöst. Bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 1.15 mL  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (9.03 mmol, 5.00 eq) zugegeben und 16 h bei RT gerührt. Dabei hatten sich ein weißer Niederschlag und eine beigefarbene flüssige Phase gebildet. Der weiße Feststoff wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, mit  $2 \times 10$  mL Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Das Produkt ist schwerlöslich in Hexan, Toluol, Benzol und THF, mäßig löslich in Dichlormethan, Chloroform und ACN, aber gut löslich in DMSO. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 839 mg (88%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.64$  (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 2.09 (br s, 6H,  $\beta$ -Ad; überlagert, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.18 (s, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 2.20 (d,  $^2J_{HP} = 12.6$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.6$  (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 16.3 (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 21.7 (d,  $^1J_{CP} = 54.9$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.5 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.4 (s,  $\delta$ -Ad), 44.3 (d,  $^3J_{CP} = 7.6$  Hz,  $\beta$ -Ad), 59.7 (d,  $^2J_{CP} = 4.5$  Hz,  $\alpha$ -Ad), 132.3 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 12.0$  Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ), 134.1 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 12.2$  Hz,  $\text{C}_{Cp}$ ) ppm. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{Cp}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 17.2$  ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.6$  ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz, Toluol):  $\delta = 21.2$  ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz, ACN):  $\delta = 25.6$  ppm. CHN:  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{NPZr}$ , MW: 771.38 g/mol. Berechnet: C, 47.67; H, 6.48; N, 2.65. Gefunden: C, 46.52; H, 5.80; N, 2.76. EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 528  $[\text{M}^+]$  (4), 434 (4), 331 (64), 211 (98), 196 (64), 154 (38), 135 (100), 94 (74). ESI-MS:  $m/z$  (%) = 699.5 (25), 332.3 (100). IR (ATR-FT): 2904 (m), 2849 (w), 1453 (w), 1421 (w), 1373 (w), 1357 (w), 1345 (w), 1303 (m), 1290 (m), 1138 (s), 1097 (m), 1034 (s), 973 (w), 942 (s), 913 (m), 859 (s), 777 (m), 741 (s), 726 (s), 664 (m), 629 (m), 510 (m), 482 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

3.4.4 Darstellung von  $[\mathbf{L7ZrCl_3}]$ 

1.00 g  $[\mathbf{L7Zr(NMe_2)_3}]$  (2.10 mmol, 1.00 eq) wurden in 35 mL Pentan weitgehend gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 1.34 mL  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (10.5 mmol, 5.00 eq) zugetropft. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der weiße Rückstand mit  $2 \times 10 \text{ mL}$  Toluol sowie mit  $2 \times 20 \text{ mL}$  Pentan gewaschen. Danach wurde der Rückstand im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Toluol, Hexan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Chloroform, Pyridin, THF und ACN, aber löslich in DMSO. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 765 mg (81%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta = 1.27$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.11 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.13 (m, 6H,  $\text{PMe}_2$ ; überlagert, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.29 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta = 11.7$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 11.8 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.6 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.4 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 58.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{PMeMe}$ ), 22.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 54.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{PMeMe}$ ), 32.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_3$ ), 55.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_3$ ), 88.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 113.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ), 129.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 130.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 131.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 132.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $d^6$ -DMSO):  $\delta = 21.3 \text{ ppm}$ . **CHN:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{NPZr}$ , MW: 449.94 g/mol. Berechnet: C, 40.04; H, 6.05; N, 3.11. Gefunden: C, 40.01; H, 6.48; N, 3.64. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 449 (1)  $[\text{M}^+]$ , 434 (7), 253 (50)  $[\text{L}^+]$ , 238 (100), 196 (34), 182 (15), 133 (4), 120 (68), 105 (52), 76 (31). **HR-EI-MS** (70 eV): berechnet: 446.99935, gefunden: 447.0002. **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 543.3 (26), 254.3 (100)  $[\text{L}+\text{H}^+]$ . **IR** (ATR-FT): 2909 (m), 2849 (w), 1504 (w), 1452 (w), 1422 (w), 1373 (w), 1357 (w), 1345 (w), 1303 (m), 1290 (m), 1266 (w), 1187 (w), 1138 (s), 1098 (m), 1034 (m), 972 (w), 942 (s), 913 (m), 859 (s), 815 (w), 777 (m), 741 (w), 726 (s), 663 (m), 629 (m), 510 (m), 482 (m), 438 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

3.4.5 Darstellung von  $[(\mathbf{L1-H})\text{ZrCl}_3(\text{NMe}_2)]$ 

418 mg  $[\mathbf{L1Zr(NMe_2)_3}]$  (645  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 30 mL Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  sehr langsam 488  $\mu\text{L}$  einer 4.0 M HCl-Lösung in Dioxan (2.0 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Augenblicklich fiel ein weißer Niederschlag aus. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. Der Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte filtriert, mit wenig Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$  und DMSO, aber schwerlöslich in Hexan und Toluol.

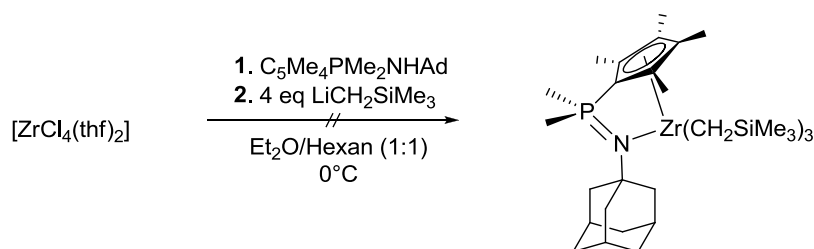
**Ausbeute:** 324 mg (80%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.76 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 2.56 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.28 (br m, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 5.92 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.02 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.97 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, *p*-Dip), 7.33-7.40 (m, 2H, *p*-Ph), 7.45-7.50 (m, 4H, *m*-Ph), 7.58-7.62 (m, 4H, *o*-Ph), 8.91 (br s, 1H, HN=P) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.1 (s, Me<sub>2</sub>CH), 28.7 (s, Me<sub>2</sub>CH), 36.0 (s, NMe<sub>2</sub>), 85.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 134.2$  Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 114.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 18.9$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 117.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.1$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 123.8 (s,  $^4J_{\text{CP}} = 1.4$  Hz, *m*-Dip), 126.8 (s, *p*-Dip), 127.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 102.1$  Hz, *ipso*-Ph), 128.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz, *m*-Ph), 131.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.6$  Hz, *ipso*-Dip), 132.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.6$  Hz, *p*-Ph), 133.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz, *o*-Ph), 148.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz, *o*-Dip) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.9 ppm. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 425 (100) [L<sup>+</sup>], 410 (61), 382 (70), 185 (51), 162 (60), 84 (49), 49 (61). **ESI-MS**: *m/z* (%) = 426.3 (100) [L+H<sup>+</sup>]. **IR** (Nujol): 3480 (m) [ $\nu$ (N-H)], 2920 (s), 1610 (s), 1406 (m), 972 (s), 874(s), 721 (s) cm<sup>-1</sup>.

Das gleiche Produkt mit etwas geringerer **Ausbeute** und Reinheit wurde bei der Umsetzung von [L1Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] mit 3 eq [NEt<sub>3</sub>H]Cl in Hexan bei -78°C erhalten.

### 3.5 Eintopfsynthese von Alkyl-CpPN-Komplexen

#### 3.5.1 Versuchte Eintopfsynthese von [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

##### a) über Präkoordination an [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>]

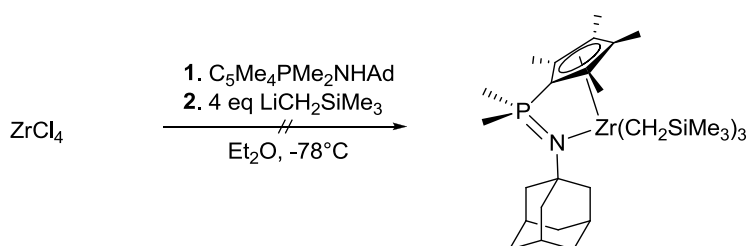


319 mg [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (846  $\mu$ mol, 1.00 eq) und 282 mg C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NHAd (851  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Et<sub>2</sub>O suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dann wurden 320 mg LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (3.40 mmol, 4.00 eq), gelöst in 10 mL Hexan, langsam zugegeben. Dabei veränderte sich die Farbe der Suspension von Rosa nach Orange. Es wurde 16 h bei RT gerührt, dann wurde das Lösungsmittelvolumen auf die Hälfte reduziert und die Suspension über Celite<sup>®</sup> filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt und der Rückstand <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 5 signifikante Signale.

Eine Aufreinigung der Substanz durch Umkristallisieren aus Hexanlösung gelang nicht.

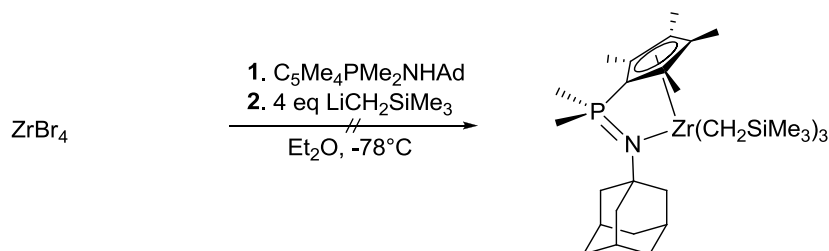
##### b) über Präkoordination an ZrCl<sub>4</sub>



70 mg  $\text{ZrCl}_4$  (0.30 mmol, 1.0 eq) und 100 mg **L2-H** (302  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 320 mg  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (1.20 mmol, 4.00 eq) als Feststoff langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ): 6 signifikante Signale.

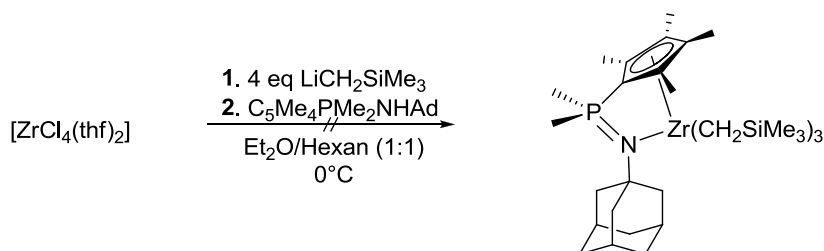
c) über Präkoordination an  $\text{ZrBr}_4$



123 mg  $\text{ZrBr}_4$  (299  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und 100 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  (302  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 113 mg  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (1.20 mmol, 4.00 eq) als Feststoff langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.0$  (16%) [Zielverbindung], 20.4 (84%) ppm.

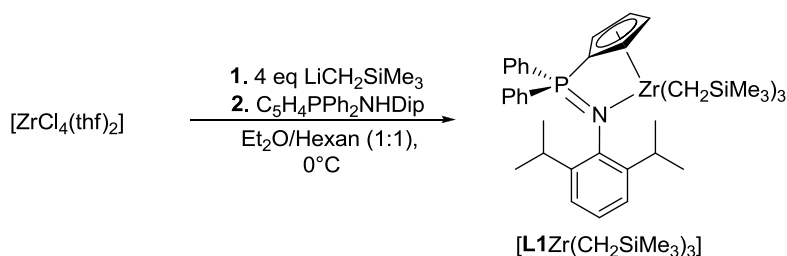
d) Umsetzung von *in-situ* erzeugtem  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$



189 mg  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (501  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan-Mischung (1:1) suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  wurde 188 mg  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (2.00 mmol, 4.00 eq) als Feststoff zugegeben. Nach wenigen Minuten fiel ein weißer Feststoff aus. Es wurde 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und dann 166 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd}$  (0.50 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Anschließend wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan (1:1)):  $\delta = -0.6$  (64%) [Zielverbindung], 1.8 (17%), 12.8 (19%) ppm.

Eine Aufreinigung der Substanz durch Umkristallisieren aus Hexanlösung gelang nicht.

3.5.2 Eintopfsynthese von  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ 

377 mg (1.00 mmol, 4.00 eq)  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  wurden als Feststoff bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 377 mg  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (1.00 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 1 : 1 gegeben und 2 h unter Rühren auf  $0^\circ\text{C}$  gehalten. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Anschließend wurden bei  $0^\circ\text{C}$  426 mg  $\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NHDip}$  (1.00 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Dabei veränderte sich die Farbe der Suspension von Gelb nach Graugrün. Es wurde auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeeengt, über Celite<sup>®</sup> filtriert und der weiße Rückstand mit 10 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt. Dabei wurde ein orangefarbenes Öl erhalten. Durch Umkristallisation aus Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde ein weißer Feststoff erhalten, der mit über 90%iger Reinheit gemäß der Integrale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als die Zielverbindung identifiziert werden konnte.

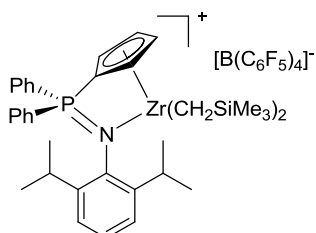
**Ausbeute:** 252 mg (32%).  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.7$  (7%),  $-10.9$  ppm (93%) [Zielverbindung].

Weitere analytische Angaben zu der Verbindung finden sich unter Kapitel 3.1.1.

## 3.6 Darstellung von kationischen Alkyl-CpPN-Zirkonium-Komplexen

## 3.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Etwa 40  $\mu\text{mol}$  der Alkyl-Spezies (1.0 eq) und ca. 44  $\mu\text{mol}$  (1.1 eq) des jeweiligen Borans (BCF) oder Borats ( $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$  oder  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ ) werden in der Glovebox mit  $2 \times 0.3$  mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  in ein NMR-Rohr überführt. Das Reaktionsgemisch wird kräftig geschüttelt, wobei zwei miteinander nicht mischbare flüssige Phasen erhalten werden. Die obere Phase wird entfernt, das zurückbleibende Öl in 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

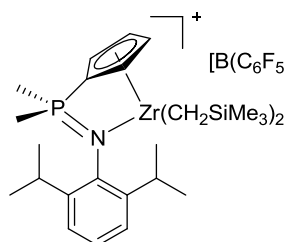
3.6.2 Umsetzungen mit  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ a) Synthese von  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 

Einwaage $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ :	31.72 mg, 40.80 $\mu\text{mol}$
Einwaage $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ :	34.01 mg, 42.45 $\mu\text{mol}$

Die Substanz ist bei RT in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung nach 24 h zu 23% und nach 4 d zu 37% zerfallen. In  $d^5$ -Brombenzol bei  $80^\circ\text{C}$  zeigt sie nach 5 h einen 23%igen Zerfall.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.18$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.03 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.1$  Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.57 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.1$  Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 2.66 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 7.16 (br m, 2H, *m*-Dip; überlagert, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.45 (br m, 1H, *p*-Dip; überlagert, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.66 (br m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 7.85 (br m, 4H, *o*-Ph) ppm. Die Signale für die  $\text{Me}_2\text{CH}$ -Gruppen konnten bei Raumtemperatur nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Der aliphatische Bereich ist zwischen 0.0-0.5 und 0.7-1.3 ppm von zwei breiten Signalen unterlagert. Bei 210 K werden relativ scharfe Signale bei 0.09 und 1.10 ppm erhalten.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.3$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 20.9 (Detektion ausschließlich *via* HMQC,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 30.0 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 78.2 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 87.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 113.2$  Hz, ipso- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 93.9$  Hz, ipso-Ph), 125.1 (br m, ipso- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 126.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz, *m*-Dip), 128.7 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, *p*-Dip), 130.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz, *m*-Ph), 133.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz, *o*-Ph), 132.8 (s, ipso-Dip), 136.2 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, *p*-Ph), 136.7 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 138.6 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 145.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz, *o*-Dip), 148.6 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 242$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 15.9$  ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -132.9$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 8.9$  Hz, 8F, *o*- $\text{Ph}^{\text{F}}$ ),  $-163.5$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.4$  Hz, 4F, *p*- $\text{Ph}^{\text{F}}$ ),  $-167.3$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 17.8$  Hz, 8F, *m*- $\text{Ph}^{\text{F}}$ ).  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -16.6$  ppm.

b) Synthese von  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$



Einwaage  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ :

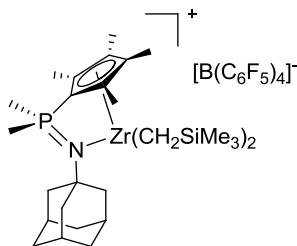
29.39 mg, 44.99  $\mu\text{mol}$

Einwaage  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^{\text{F}}]$ :

37.76 mg, 47.13  $\mu\text{mol}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.18$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.98 (s br, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ; überlagert, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 2.00 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.6$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.73 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 7.06 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.25 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.35 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.43 (br m, 1H, *p*-Dip) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.3$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 13.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 59.1$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 25.1 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 26.5 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 29.0 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 80.2 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 117.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 118.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.6 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *m*-Dip), 128.9 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.4$  Hz, *p*-Dip), 129.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, ipso-Dip), 134.6 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 254$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 136.4 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 249$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 145.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz, *o*-Dip), 146.4 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 247$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ) ppm. Für das ipso- $\text{C}_{\text{Cp}}$ - und die ipso-Kohlenstoffatome des perfluorierten Aromaten konnten keine Signale gefunden werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.4$  ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -135.5$  (br m, 8F, *o*- $\text{Ph}^{\text{F}}$ ),  $-166.0$  (br m, 4F, *p*- $\text{Ph}^{\text{F}}$ ),  $-169.9$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.7$  Hz, 8F, *m*- $\text{Ph}^{\text{F}}$ ) ppm.  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -16.9$  ppm.

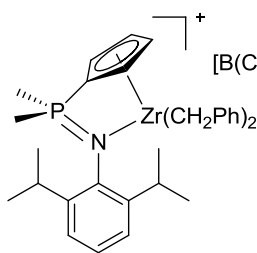


c) Synthese von  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 

Einwaage $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ :	31.84 mg, 46.60 $\mu\text{mol}$
Einwaage $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^F]$ :	39.79 mg, 49.66 $\mu\text{mol}$

Die Substanz ist nach 24-stündigem Erhitzen auf 100°C in  $d^5$ -Brombenzol zu 20% zerfallen.

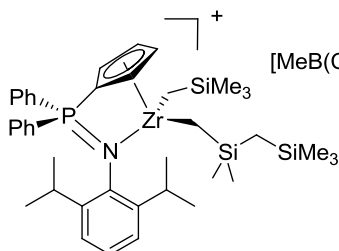
**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.07 (br d, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.39 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7$  Hz, 2H,  $\text{ZrCHHSiMe}_3$ ), 0.59 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7$  Hz, 2H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.70 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.83 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 10.2$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.99 (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 2.20 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.21 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.6$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.24 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.28 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.8 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 12.5 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.7 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 56.0$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.1 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 35.8 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 46.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.9$  Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 58.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 68.1 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 76.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 108.5$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 129.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 130.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 15.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 136.7 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 249$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 138.7 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 242$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 148.5 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 244$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ) ppm. Für die *ipso*-Kohlenstoffatome des perfluorierten Aromaten konnten keine Signale gefunden werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 21.3 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -133.1 (d,  $^3J_{\text{FF}} = 9.4$  Hz, 8F, *o*- $\text{Ph}^F$ ), -163.7 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.4$  Hz, 4F, *p*- $\text{Ph}^F$ ), -167.6 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 17.8$  Hz, 8F, *m*- $\text{Ph}^F$ ) ppm.  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -17.0 ppm.

d) Synthese von  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 

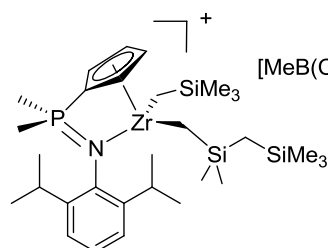
Einwaage $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ :	35.12 mg, 52.81 $\mu\text{mol}$
Einwaage $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}^F]$ :	42.33 mg, 52.83 $\mu\text{mol}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.84 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz, 2H,  $\text{CHHPh}$ ), 1.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 2.03 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.7$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 2.29 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz, 2H,  $\text{CHHPh}$ ), 2.76 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.48 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.61 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H, *o*-Ph), 6.67 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H, *p*-Ph), 7.22-7.32 (m, 4H, *m*-Ph), 7.39 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.47 (m, 1H, *p*-Dip) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 13.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 58.9$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 25.1 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 25.9 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 28.8 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 72.3 (s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 116.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.4 (s, *p*-Ph), 125.7 (s, *o*-Ph), 126.7 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz, *m*-Dip), 128.7 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *p*-Dip), 133.3 (s, *m*-Ph), 136.8 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 241$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 138.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.9$  Hz, *ipso*-Dip), 145.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz, *o*-Dip), 145.4 (s, *ipso*-Ph), 148.7 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 239$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ) ppm. Für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom sowie die *ipso*- und *p*-Kohlenstoffatome des perfluorierten Aromaten konnten keine Signale detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 25.9 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -135.2 (br m, 8F, *o*- $\text{Ph}^F$ ), -165.8 (br m, 4F, *p*- $\text{Ph}^F$ ), -169.9 (br m, 8F, *m*- $\text{Ph}^F$ ) ppm.

## 3.6.3 Umsetzungen mit BCF

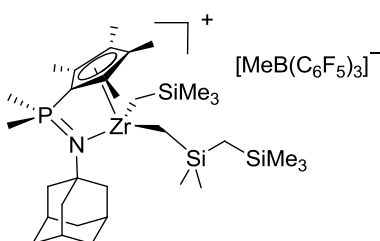
a) Synthese vonEinwaage  $[\mathbf{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ : 33.79 mg, 43.47  $\mu\text{mol}$ Einwaage BCF: 22.29 mg, 43.54  $\mu\text{mol}$ 

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -0.22 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 1H,  $\text{Me}_3\text{SiCHHSiMe}_2$ ), -0.16 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 1H,  $\text{Me}_3\text{SiCHHSiMe}_2$ ), 0.04 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 0.15 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.17 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.18 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.29 (br m, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 0.47 (br s, 3H,  $\text{MeB}$ ), 1.01 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.05 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 1.14 (br m, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.50 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.55 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 2.64 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 7.11 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.12 (br s, 2H,  $m\text{-Dip}$ ), 7.26 (br s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.27 (br m, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 7.36-7.45 (br m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ), 7.60-7.66 (br m, 4H,  $m\text{-Ph}$ ), 7.81-7.86 (br m, 2H,  $p\text{-Ph}$ ) ppm. Die Signale für die  $\text{Me}_2\text{CH}$ -Gruppen sind bei RT sehr stark verbreitert. Bei 193 K werden relativ scharfe Signale bei 0.01 und 1.00 ppm erhalten.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.4 (s,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 2.3 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.2 (s,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 3.3 ( $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 7.0 (s,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 10.5 (Detektion ausschließlich *via* HMBC,  $\text{MeB}$ ), 23.8 (Detektion ausschließlich *via* HMBC,  $\text{MeMeCH}$ ), 25.6 (Detektion ausschließlich *via* HMBC,  $\text{MeMeCH}$ ), 30.0 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 78.7 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 79.2 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 87.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 113.1$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz, 1C,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz, 2C,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 120.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.9$  Hz, 1C,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 100.6$  Hz, *ipso*-Ph), 126.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz,  $m\text{-Dip}$ ), 128.6 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.3$  Hz,  $p\text{-Dip}$ ), 130.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 133.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 134.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz, *ipso*-Dip), 136.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz,  $p\text{-Ph}$ ), 136.7 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ), 145.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.1$  Hz,  $o\text{-Dip}$ ), 148.7 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 223$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ), ppm. Für die *ipso*- und das  $p$ -Kohlenstoffatom des perfluorierten Aromaten konnten keine Signale detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 27.4 ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -133.2 (d,  $^3J_{\text{FF}} = 24.5$  Hz, 6F,  $o\text{-Ph}^{\text{F}}$ ), -165.5 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.7$  Hz, 3F,  $p\text{-Ph}^{\text{F}}$ ), -168.0 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 21.2$  Hz, 6F,  $m\text{-Ph}^{\text{F}}$ ) ppm.  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -17.6 ppm.

b) Synthese vonEinwaage  $[\mathbf{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ : 31.38 mg, 48.04  $\mu\text{mol}$ Einwaage BCF: 24.62 mg, 48.09  $\mu\text{mol}$ Die Substanz ist bei RT in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung für 5 d stabil.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.27$  (s, 2H,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 0.01 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 0.07 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.09 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.10 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.48 (s br, 3H,  $\text{MeB}$ ), 1.04 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 10.7$  Hz, 2H,  $\text{CHHSi}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 1.21 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ; überlagert, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.50 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.1$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ,  $\text{CHHSi}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 2.08 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.3$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.68 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 7.08 (m br, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.22 (m br, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $m\text{-Dip}$ ), 7.37 (m br, 1H,  $p\text{-Dip}$ ) ppm. Bei 193 K spalten die Signale bei -0.27 und 1.04 ppm in insgesamt 4 Signale auf: -0.44 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.9$  Hz, 1H,  $\text{Me}_3\text{SiCHHSiMe}_2$ ), -0.40 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 14.1$  Hz, 1H,  $\text{Me}_3\text{SiCHHSiMe}_2$ ), 0.82 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.3$  Hz, 1H,  $\text{CHHSi}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.86 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.0$  Hz, 1H,  $\text{CHHSi}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.4$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 2.3 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.3 (s,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 3.4 (s,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 7.0 (s,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 10.3 (Detektion ausschließlich *via* HMQC,  $\text{MeB}$ ), 13.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 59.1$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 25.1 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 26.4 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 26.5 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 28.9 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 80.6 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 81.9 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 86.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 109.2$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 117.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 117.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 118.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 126.7 (m,  $m\text{-Dip}$ ), 129.0 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.6$  Hz,  $p\text{-Dip}$ ), 131.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.4$  Hz, *ipso*-Dip), 137.0 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 247$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ), 145.6 (m,  $o\text{-Dip}$ ), 148.6 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 222$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ), ppm. Für die *ipso*- und das  $p$ -Kohlenstoffatom des perfluorierten Aromaten konnten keine Signale detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.4$  ppm.  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -133.0$  (d,  $^3J_{\text{FF}} = 24.5$  Hz, 6F,  $o\text{-Ph}^{\text{F}}$ ), -165.0 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.7$  Hz, 3F,  $p\text{-Ph}^{\text{F}}$ ), -167.6 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 21.2$  Hz, 6F,  $m\text{-Ph}^{\text{F}}$ ) ppm.  **$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -15.1$  ppm.

c) Synthese von



Einwaage  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ :

31.78 mg, 46.5  $\mu\text{mol}$

Einwaage BCF:

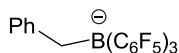
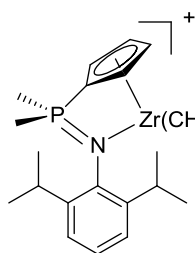
23.94 mg, 46.8  $\mu\text{mol}$

Die Substanz ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung für 5 d stabil.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.27$  (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz, 1H,  $\text{Me}_3\text{SiCHHSiMe}_2$ ), 0.20 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz, 1H,  $\text{Me}_3\text{SiCHHSiMe}_2$ ), 0.03 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 0.07 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.09 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.12 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.36 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.8$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.44 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 0.48 (br s, 3H,  $\text{MeB}$ ), 0.55 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.6$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.65 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.8$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 1.76 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.4$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.86 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.4$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.99 (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 2.21 (br d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.3$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.24 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.32 (br s,  $\gamma\text{-Ad}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.6$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 3.0 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.7 (s,  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 3.8 ( $\text{CH}_2\text{Si}(\text{MeMe})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 7.7 (s,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2$ ), 10.3 (Detektion ausschließlich *via* HMQC,  $\text{MeB}$ ), 12.5 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 12.6 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.8 (s,  $2 \times \text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 56.2$  Hz,  $\text{PMeMe}$ ), 21.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 56.2$  Hz,  $\text{PMeMe}$ ), 30.1 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 35.7 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 46.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.9$  Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 58.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 69.2 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 69.4 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 76.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 108.6$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 129.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.3$  Hz,

$C_{CP}$ ), 129.7 (d,  $^2J_{CP} = 13.3$  Hz,  $C_{CP}$ ), 136.9 (d,  $^1J_{CF} = 249$  Hz,  $m-C_6F_5$ ), 148.7 (d,  $^1J_{CF} = 228$  Hz,  $o-C_6F_5$ ) ppm. Für die *ipso*- und das *p*-Kohlenstoffatome des perfluorierten Aromaten konnten keine Signale detektiert werden.  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 21.4$  ppm.  $^{19}F$  NMR (282.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -132.9$  (d,  $^3J_{FF} = 22.6$  Hz, 6F, *o*-Ph<sup>F</sup>), -165.1 (t,  $^3J_{FF} = 19.7$  Hz, 3F, *p*-Ph<sup>F</sup>), -167.7 (t,  $^3J_{FF} = 22.6$  Hz, 6F, *m*-Ph<sup>F</sup>) ppm.  $^{11}B$  NMR (128.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -15.1$  ppm.

d) Synthese von

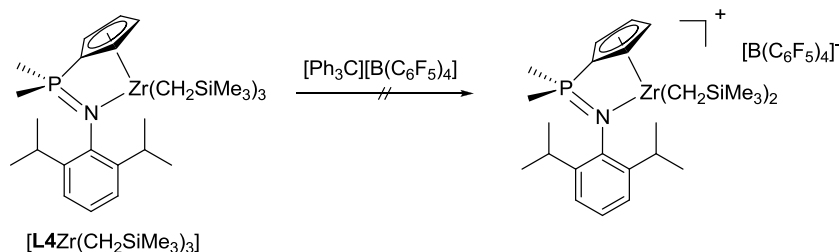


Einwaage  $[L4Zr(CH_2Ph)_3]^+$ : 25.90 mg, 38.95  $\mu$ mol

Einwaage BCF: 19.99 mg, 39.05  $\mu$ mol

$^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 0.78$  (d,  $^2J_{HH} = 10.8$  Hz, 2H,  $CHHPh$ ), 1.22 (d,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 6H,  $MeMeCH$ ), 1.32 (d,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz, 6H,  $MeMeCH$ ), 2.04 (d,  $^2J_{HP} = 12.7$  Hz,  $PMe_2$ ), 2.23 (d,  $^2J_{HH} = 10.7$  Hz, 2H,  $CHHPh$ ), 2.71 (sept,  $^3J_{HH} = 6.7$  Hz, 2H,  $Me_2CH$ ), 2.81 (br s, 2H,  $BCH_2Ph$ ), 6.44 (br m, 2H,  $H_{CP}$ ), 6.55 (d,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 2H, *o*-Ph), 6.64 (d,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 2H, *o*-Ph), 6.67 (br m, 2H,  $H_{CP}$ ), 6.74 (d,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 2H, *o*-Ph $CH_2B$ ), 6.79 (t,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 1H, *p*-Ph $CH_2B$ ), 6.87 (t,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, 2H, *m*-Ph $CH_2B$ ), 7.09 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 2H, *p*-Ph), 7.18 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 4H, *m*-Ph), 7.35 (d,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.42 (m, 1H, *p*-Dip) ppm.  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 14.2$  (d,  $^1J_{CP} = 58.9$  Hz,  $PMe_2$ ), 25.1 (s,  $MeMeCH$ ), 25.9 ( $MeMeCH$ ), 28.7 (s,  $Me_2CH$ ), 72.2 (s,  $CH_2Ph$ ), 89.9 (d,  $^1J_{CP} = 109.2$  Hz, *ipso*- $C_{CP}$ ), 116.8 (d,  $^2J_{CP} = 13.1$  Hz,  $C_{CP}$ ), 121.3 (d,  $^2J_{CP} = 13.3$  Hz,  $C_{CP}$ ), 122.7 (s, *p*-Ph $CH_2B$ ), 125.3 (s, *p*-Ph), 125.6 (s, *o*-Ph), 126.6 (d,  $^4J_{CP} = 3.0$  Hz, *m*-Dip), 127.1 (s, *m*-Ph $CH_2B$ ), 128.6 (d,  $^5J_{CP} = 2.7$  Hz, *p*-Dip), 129.0 (s, *o*-Ph $CH_2B$ ), 129.4 (s, *ipso*-Ph $CH_2B$ ), 133.2 (s, *m*-Ph), 136.0 (d,  $^2J_{CP} = 6.8$  Hz, *ipso*-Dip), 144.9 (d,  $^3J_{CP} = 5.0$  Hz, *o*-Dip), 145.3 (s, *ipso*-Ph) ppm. Für die *ipso*-Kohlenstoffatome des perfluorierten Aromaten konnten keine Signale detektiert werden.  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 28.1$  ppm.  $^{19}F$ -NMR (188.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -131.0$  (d,  $^3J_{FF} = 21.9$  Hz, 6F, *o*-Ph), -164.6 (d,  $^3J_{FF} = 20.4$  Hz, 3F, *p*-Ph), -167.4 (t,  $^3J_{FF} = 19.9$  Hz, 6F, *m*-Ph) ppm.  $^{11}B$ -NMR (128.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = -13.0$  ppm.

### 3.6.4 Umsetzung von $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ mit $[Ph_3C][BAR^F]$

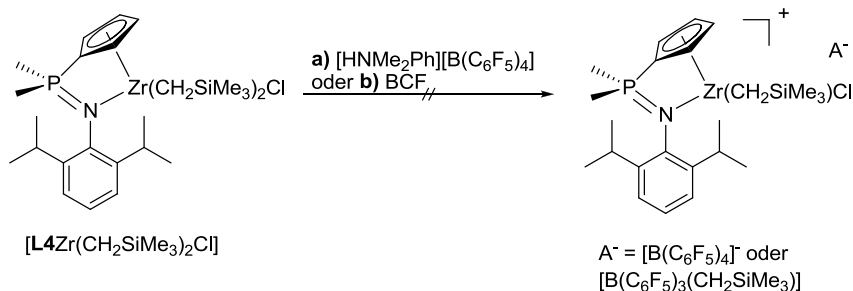


Einwaage  $[L4Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ : 29.80 mg, 45.62  $\mu$ mol

Einwaage  $[Ph_3C][BAR^F]$ : 42.12 mg, 45.67  $\mu$ mol

$^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 27.2$  (57%), 29.9 (43%) ppm.

### 3.6.5 Umsetzung von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ mit a) $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ und b) BCF



#### a) Umsetzung mit $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$

Einwaage  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ : 15.34 mg, 23.5  $\mu\text{mol}$

Einwaage  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}^{\text{F}}]$ : 19.95 mg, 24.9  $\mu\text{mol}$

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8 Signale zwischen 24.9 bis 39.7 ppm (Hauptsignal 36.7 ppm).  $^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -16.5$  ppm.

#### b) Umsetzung mit BCF

Einwaage  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ : 16.24 mg, 27.5  $\mu\text{mol}$

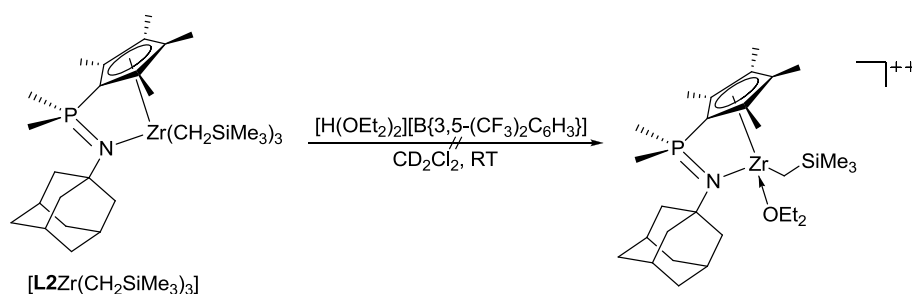
Einwaage BCF: 14.06 mg, 24.9  $\mu\text{mol}$

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): > 10 Signale zwischen 20.8 bis 39.8 ppm (Hauptsignal 35.1 ppm).

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -14.8$  ppm.

### 3.6.6 Versuch der Darstellung dikationischer Spezies

#### a) Versuch der Darstellung von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2[\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$



#### Experiment 1: 2 eq $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$

15.7 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (24.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und 46.5 mg  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$  (46.0  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) wurden mit 2 x 0.3 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in ein NMR-Rohr überführt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; RT):  $\delta = 25.9$  (41%), 31-35 (sehr breites Signal), 44.0 (59%) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-73^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 24.0$  (44%), 43.4 (56%) ppm.

#### Experiment 2: 2 eq $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$ , Waschen mit $\text{C}_6\text{D}_6$

31.2 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $45.66 \mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und 46.52 mg  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$  ( $91.32 \mu\text{mol}$ , 2.00 eq) wurden eingewogen und mit  $2 \times 0.3 \text{ mL C}_6\text{D}_6$  gewaschen. Dann wurden  $0.6 \text{ mL CD}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse bei  $-78^\circ\text{C}$  ergab sich durch das Waschen mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  kein signifikanter Unterschied im Verhältnis der vorliegenden Spezies.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; RT):  $\delta = 25.4$  (41%), 27.0 (20%), 31-35 (sehr breites Signal), 43.4 (39%) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $-73^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 25.3$  (45%), 44.6 (55%) ppm.

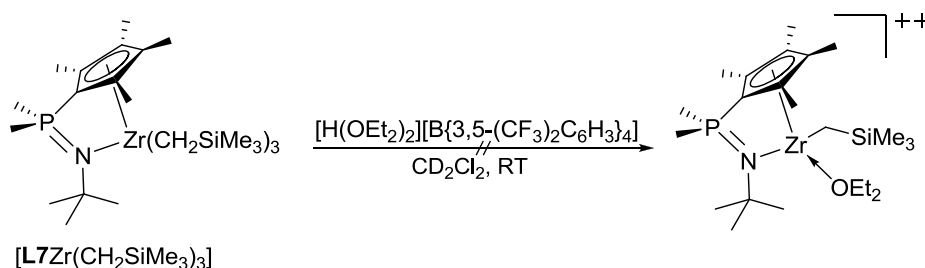
**Experiment 3:** 5 eq  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$

20.0 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $29.3 \mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und 148 mg  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$  ( $146 \mu\text{mol}$ , 5.00 eq) wurden mit  $2 \times 0.3 \text{ mL CD}_2\text{Cl}_2$  in ein NMR-Rohr überführt. Das Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $-80^\circ\text{C}$  zeigte, dass die Reaktion mit fünf Äquivalenten  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$  deutlich unselektiver verläuft als mit zwei Äquivalenten.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; RT):  $\delta = 25.4$  (42%), 31-36 (sehr breites Signal), 43.5 (58%) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $-73^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 25.9$  (39%), 27.4 (18%), 27.6 (7%), 44.9 (36%) ppm.

b) Versuch der Darstellung von  
 $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2[\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$



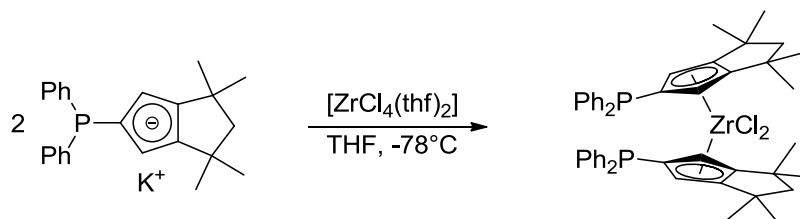
15.4 mg  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $25.4 \mu\text{mol}$ , 1.00 eq) und 51.5 mg  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$  ( $51.0 \mu\text{mol}$ , 2.00 eq) wurden mit  $2 \times 0.3 \text{ mL CD}_2\text{Cl}_2$  in ein NMR-Rohr überführt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; RT):  $\delta = 26.6$  (44%), 31-36 (sehr breites Signal), 44.7 (56%) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $-73^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 24.8$  (50%), 43.9 (50%) ppm.

## 3.7 Darstellung von Metallocen- und Halbsandwich-Derivaten

### 3.7.1 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}})_2\text{ZrCl}_2]$

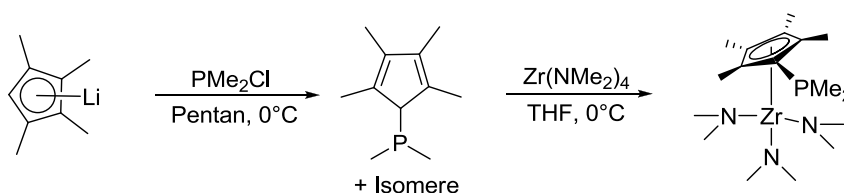


500 mg  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (1.33 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  1.02 g  $\text{K}(\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}})$  (2.65 mmol, 2.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt, 16 h gerührt und dann über Celite<sup>®</sup> filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingengt, der Rückstand wurde in 20 mL

Pentan aufgeschlämmt und die Suspension schließlich über eine Umkehrfritte filtriert. Der weiße Rückstand wurde mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen und dann im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 624 mg (55%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.33$  (s, 6H, *MeMeC*), 1.51 (s, 6H, *MeMeC*), 1.89 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.19 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.21–7.24 (m, 10H, *o-/m-/p-Ph*) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 27.8$  (s, *MeMeC*), 34.0 (s, *MeMeC*), 42.4 (s, *MeMeC*), 58.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 116.7 (br m,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 125.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 17.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.7 (m, *m-Ph*), 129.5 (s, *p-Ph*), 134.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 21.9$  Hz, *o-Ph*) ppm. Das Signal für das *ipso-C<sub>Ph</sub>*- und *ipso-C<sub>Cp</sub>*-Atom konnte nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -12.3$  ppm. **CHN:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Zr}$ , MW: 853.0 g/mol. Berechnet: C, 67.59; H, 6.14. Gefunden: C, 65.92; H, 6.33. **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 815.7 (5), 725.5 (9), 523.7 (14), 431.6 (12), 426.6 (100), 363.5 (23).

### 3.7.2 Synthese von $[(\text{Me}_2\text{PC}_5\text{Me}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$

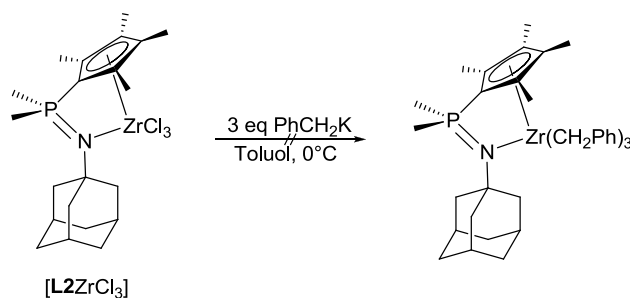


$\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$  wurde gemäß der in Kapitel 2.9 beschriebenen Vorschrift frisch hergestellt. 963 mg  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (3.60 mmol, 1.10 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$   $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2$  (3.27 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Dabei wurde ein schneller Farbumschlag von Farblos nach Blassgelb beobachtet. Gemäß  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischer Analyse hatte sich eine neue phosphorhaltige Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -36.5$  ppm gebildet. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Hexan gelöst und dann auf  $\frac{1}{4}$  des Ausgangsvolumens eingeeengt, wobei ein weißer, kristalliner Niederschlag ausfiel. Es wurde über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Dann wurde über eine Umkehrfritte filtriert, mit wenig, auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühltem, Pentan gewaschen und der weiße Rückstand schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist mäßig löslich in Pentan und Hexan.

**Ausbeute:** 200 mg (14%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.35$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 4.2$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.91 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.95 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.1$  (s, 3-/4- $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 12.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, 2-/5- $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 13.3 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 11.7$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 44.1 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $\text{NMe}_2$ ), 121.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz, *ipso-C<sub>Cp</sub>*) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -65.9$  ppm.

## 3.8 Alkyl-CpPN-Komplexe über Derivatisierungsreaktionen

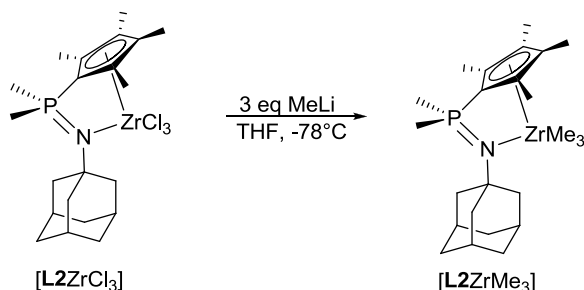
### 3.8.1 Umsetzung von $[\text{L2ZrCl}_3]$ mit $\text{PhCH}_2\text{K}$



200 mg [**L2**ZrCl<sub>3</sub>] (379  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden in 7 mL Toluol suspendiert und bei 0°C mit 148 mg Benzylkalium (1.14 mmol, 3.00 eq) versetzt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit wenig Toluol gewaschen und anschließend wurde das Filtrat im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Hexan, mäßig löslich in Benzol und Toluol, aber gut löslich in THF.

**Ausbeute:** 130 mg (49%). <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 1.63 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 11.4 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 1.92 (br m, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.95 (br m, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.17 (br m, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.31 (s, 3H,  $\gamma$ -Ad; überlagert, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 6.76-7.21 (m, 15H, H<sub>Ar</sub>) ppm. Die Methylen-Protonen konnten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht detektiert werden. Der aliphatische Bereich ist von einem sehr breiten Signal unterlagert. Ein bei 193 K aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte keine signifikante Veränderung gegenüber dem bei RT aufgenommenen Spektrum. <sup>31</sup>P-NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -9.7 (91%), 22.4 (9%) ppm.

### 3.8.2 Darstellung von [**L2**ZrMe<sub>3</sub>]



200 mg [**L2**ZrCl<sub>3</sub>] (379  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF suspendiert und bei -78°C 710  $\mu$ L einer 1.6 M MeLi-Lösung in Et<sub>2</sub>O (1.14 mmol, 3.00 eq) langsam zugetropft. Es wurde innerhalb von 4 h auf RT erwärmt, wobei eine gelbe Lösung entstand. Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Analyse zeigte vollständigen Umsatz zu einer phosphorhaltigen Komponente mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  = 10.8 ppm. Das Lösungsmittel wurde vollständig entfernt, der Rückstand wurde mit 2  $\times$  10 mL Hexan gewaschen und dann im FV getrocknet. Dann wurde der Feststoff in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Die entstandene Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Substanz ist schwerlöslich in Hexan, mäßig löslich in Benzol und gut löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Ausbeute:** nicht bestimmt. <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.41 (s, 9H, Zr-Me), 1.18 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.3 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 1.42 (br s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 1.57 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.90 (br s, 6H,  $\beta$ -Ad), 1.99 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.06 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>) ppm. Der aliphatische Bereich ist von einem sehr breiten Signal unterlagert. Ein bei 193 K aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte keine signifikante Veränderung gegenüber dem bei RT aufgenommenen Spektrum. <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 11.5 (s, Me<sub>Cp</sub>), 14.2 (s, Me<sub>Cp</sub>), 23.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 53.5 Hz, PMe<sub>2</sub>), 30.8 (s,  $\gamma$ -Ad), 38.7 (s,  $\delta$ -Ad), 38.7 (s, ZrMe), 46.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.8 Hz,  $\beta$ -Ad), 56.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.3 Hz,  $\alpha$ -Ad), 88.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 114.8 Hz, *ipso*-Cp), 123.1 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.5 Hz, C<sub>Cp</sub>), 126.7 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.2 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.4 ppm. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; nach 16 h):  $\delta$  = 10.9 (30%), 8.5 (53%), -12.7 (17%) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.0 ppm. VT-<sup>31</sup>P-NMR (161.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\Delta\delta$  = 1.4 ppm (193 K-300 K,  $\Delta T$  = 107 K).

Die Verbindung ist bei RT in Lösung thermisch instabil (50%iger Zerfall nach 16 h in benzolischer Lösung; neue Resonanzen bei  $\delta_P$  = 10.9 (33%) und -12.7 (17%) ppm.



Bei Verwendung von Et<sub>2</sub>O anstelle von THF unter den ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen verläuft die Reaktion weniger selektiv unter Bildung einer anderen Hauptspezies, die allerdings aufgrund mangelnder Reinheit nicht weiter charakterisiert werden konnte.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 15.3 (65%), 21.3 (35%) ppm.

### 3.8.3 Umsetzung von **L2-H** mit [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] und MeLi

265 mg **L2-H** (799 μmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei -78°C 300 mg [ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (795 μmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Das Kältebad wurde weggenommen und 2 h gerührt. Dann wurde erneut auf -78°C gekühlt und 2.0 mL einer 1.6 M etherischen Lösung von MeLi (3.20 mmol, 4.00 eq) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, THF): 5 Signale.

### 3.8.4 Umsetzung von [L4Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] mit AlMe<sub>3</sub>



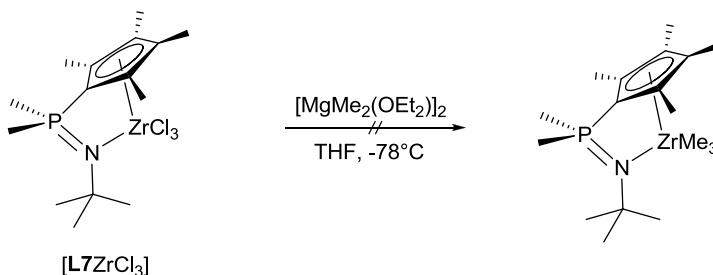
100 mg [L4Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (189 μmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst. Bei 0°C wurden 400 μL einer 1.43 M AlMe<sub>3</sub>-Lösung in Toluol (5.72 mmol, 3.00 eq) zugegeben und innerhalb von 1 h auf RT erwärmt. Dabei hatten sich geringe Mengen eines gelben Niederschlags gebildet.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = 20.9 (50%), 22.2 (20%), 22.4 (38%) ppm.

Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 45°C erhitzt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, Toluol): > 10 Signale zwischen 20-30 ppm (Hauptsignal bei 20.9 ppm).

### 3.8.5 Umsetzung von [L7ZrCl<sub>3</sub>] mit [MgMe<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



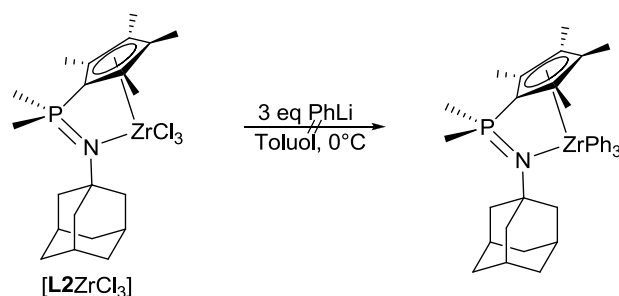
150 mg [L7ZrCl<sub>3</sub>] (333 μmol, 1.3 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und 64 mg [MgMe<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (0.25 mmol, 1.0 eq) wurden als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF): 10.6 (8%), 11.6 (18%), 13.7 (39%), 15.6 (35%) ppm.

Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h auf 50°C erhitzt und dann die Reaktionsmischung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF): 13.7 (76%), 15.6 (15%), 16.3 (8%) ppm.

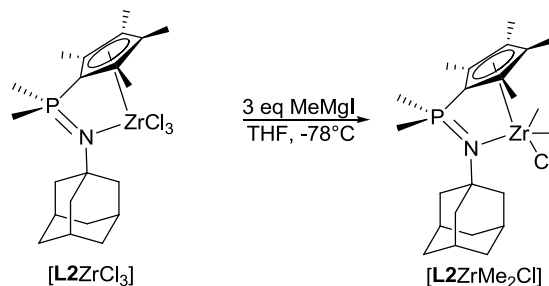
### 3.8.6 Umsetzung von $[\text{L2ZrCl}_3]$ mit PhLi



Es wurden 209 mg  $[\text{L2ZrCl}_3]$  (396  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) in 10 mL Toluol suspendiert und bei 0°C mit 0.63 mL einer 20%igen Phenyllithium-Lösung in  $\text{Bu}_2\text{O}$  (1.2 mmol, 3.0 eq) versetzt. Die gelbliche Suspension wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt, wobei sie sich dunkelbraun verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta$  = 7.1 (8.1%), 9.0 (12.0%), 9.8 (38.6%), 10.7 (30.1%), 11.2 (11.2%) ppm.

### 3.8.7 Darstellung von $[\text{L2ZrMe}_2\text{Cl}]$

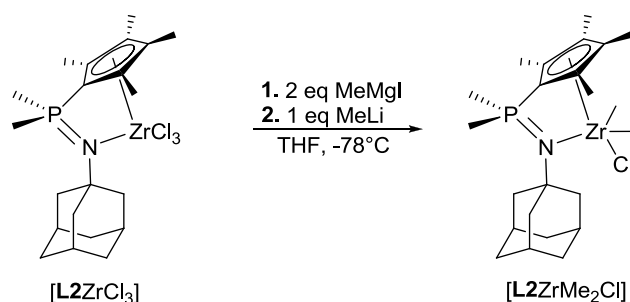


200 mg  $[\text{L2ZrCl}_3]$  (379  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 15 mL THF suspendiert. Bei -78°C wurden 0.51 mL einer 2.22 M Lösung von MeMgI (1.1 mmol, 3.0 eq) in Diethylether zugegeben. Die weiße Suspension wurde innerhalb von 4 h auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt und der so erhaltene Feststoff in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie deutete auf eine vollständige und selektive Umsetzung hin ( $\delta$  = 8.8 ppm). Da sich das  $\text{MgCl}_2$  offensichtlich vollständig in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst hatte, wurde erneut eingeeengt und der Rückstand wurde in 10 mL Diethylether aufgeschlämmt. Der blassgelbe unlösliche Anteil wurde durch Filtration über Celite® abgetrennt. Es wurde mit 2 x 5 mL Diethylether gewaschen und das Filtrat im FV eingeeengt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum war auch nach der Aufarbeitung nur ein Signal zu detektieren ( $\delta$  = 9.7). Der weiße Feststoff wurde im FV getrocknet und 24 h unter Schutzgasatmosphäre bei RT aufbewahrt. Dabei kam es bereits zu einer partiellen Zersetzung der thermolabilen Spezies, was einerseits durch die gelbliche Färbung der Substanz und andererseits auch an den NMR-Spektren zu

erkennen war. Die Verbindung ist schwerlöslich in Hexan, mäßig löslich in Benzol aber gut löslich in Et<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Ausbeute:** nicht bestimmt. <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -0.02 (6H, ZrMe), 1.66 (br m, 6H, δ-Ad), 2.04 (br m, 6H, β-Ad), 2.10 (br s, 3H, γ-Ad), 2.14 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.6 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.17 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.24 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 12.6 (s, Me<sub>Cp</sub>), 14.6 (s, Me<sub>Cp</sub>), 21.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 54.5 Hz, PMe<sub>2</sub>), 30.0 (s, γ-Ad), 35.9 (s, δ-Ad), 44.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.2 Hz, β-Ad), 48.1 (s, ZrMe) ppm. Es wurden keine Signale für die quartären C-Atome gefunden. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 11.9 ppm. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.7 ppm. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; nach 24 h bei RT (Lagerung als Feststoff)): δ = 8.9 (42%), 9.9 (43%), 14.8 (3%), 17.6 (2%), 22.3 (6%), 25.4 (5%) ppm.

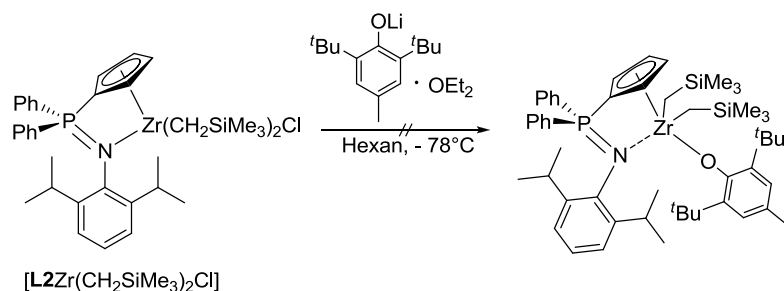
### 3.8.8 Umsetzung von [L2ZrCl<sub>3</sub>] mit MeMgI und MeLi



290 mg [L2ZrCl<sub>3</sub>] (550 μmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL THF suspendiert. Bei -78°C wurden 0.50 mL einer 2.22 M Lösung von MeMgI (1.1 mmol, 2.0 eq) in Diethylether zugegeben. Die milchig weiße Suspension wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung *via* <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht: δ = 12.9 (81%), 15.6 (19%) ppm. Die Suspension wurde auf 0°C abgekühlt und 0.34 mL MeLi (1.6 M, 0.54 mmol, 1.0 eq) langsam zugetropft. Es wurde 16 h bei RT gerührt und die Reaktionsmischung dann <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht: δ = 10.8 ppm. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der Rückstand in 10 mL Et<sub>2</sub>O aufgeschlämmt und dann über Celite<sup>®</sup> filtriert. Der Rückstand wurde mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und das Filtrat anschließend im FV vollständig eingeeengt. Die NMR-spektroskopische Analyse des Rückstandes zeigte, dass das gleiche Produkt erhalten wurde wie bei der Umsetzung 3.8.7.

## 3.9 Versuche zur Darstellung von Alkoxo-Komplexen

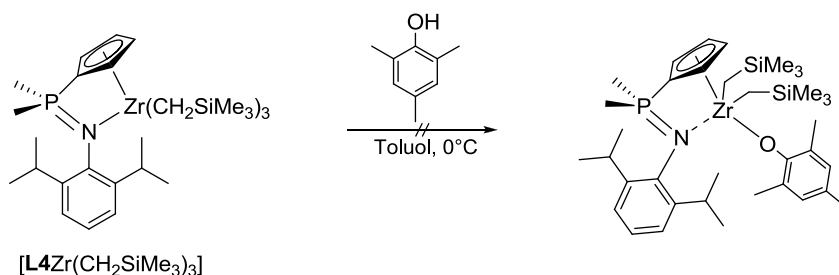
### 3.9.1 Versuch zur Darstellung von [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O{2,6-(*t*Bu)<sub>2</sub>-4-Me(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}}]



113 mg  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  ( $156\ \mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 15 mL Hexan suspendiert. Bei  $0^\circ\text{C}$  erfolgte die Zugabe von 97 mg  $[\text{Li}(\text{O}\{2,6\text{-}i\text{Bu-3-Me}(\text{C}_6\text{H}_2)\})(\text{OEt}_2)]$  ( $0.16\ \text{mmol}$ , 1.0 eq) als Feststoff. Es wurde auf RT erwärmt und für weitere 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Dabei entstand eine hellbraune Suspension. Die Suspension wurde über Celite® filtriert und zweimal mit je 10 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingedunstet, wobei ein beiger Feststoff zurückblieb.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -11.0$  (37%),  $-15.3$  (63%) ppm.

### 3.9.2 Versuch zur Darstellung von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{O}\{2,4,6\text{-Me}_3(\text{C}_6\text{H}_3)\}]$

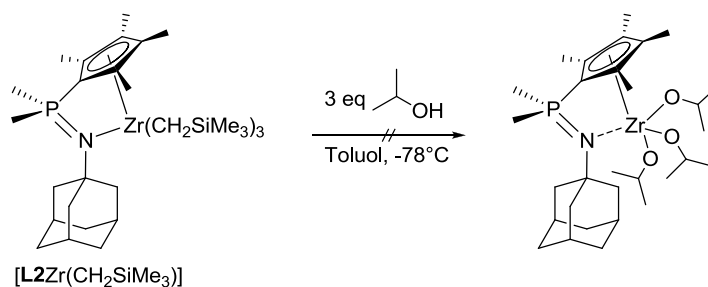


155 mg  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  ( $237\ \mu\text{mmol}$ , 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst. Es bildete sich eine beigefarbene Lösung. Bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 33 mg Mesitylalkohol ( $0.24\ \text{mmol}$ , 1.0 eq) zugegeben und innerhalb von 1 h auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $\frac{1}{4}$  eingedunstet.

$^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz, Toluol):  $\delta = -11.3$  (9%),  $-9.6$  (9%),  $-2.5$  (10%),  $2.2$  (34%),  $10.6$  (32%; Edukt),  $26.2$  (6%) ppm.

Es wurde 16 h bei  $45^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei wurde das Eduktsignal deutlich kleiner, zu Gunsten des Signals bei  $-2.5$  ppm und eines neuen Signals bei  $-8.9$  ppm.

### 3.9.3 Versuch zur Darstellung von $[\text{L2Zr}(\text{OiPr})_3]$



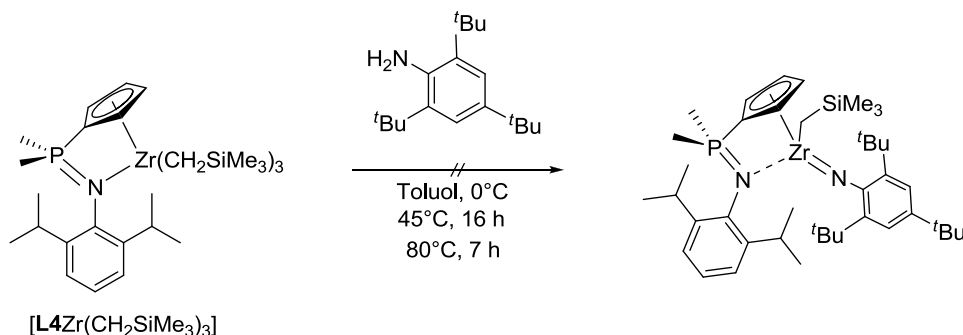
Zu einer blassgelben Lösung von 150 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  ( $220\ \mu\text{mol}$ , 1.0 eq) in 10 mL Toluol wurden bei  $-78^\circ\text{C}$   $54\ \mu\text{L}$  Isopropanol ( $70\ \mu\text{mol}$ , 3.2 eq) gegeben. Dabei entfärbte sich die Lösung. Es wurde innerhalb von 17 h auf RT erwärmt. Die Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte eine selektive Umsetzung zum freien Liganden.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = 6.0$  (12%),  $16.0$  (88%) [Ligand] ppm.

### 3.10 Versuche zur Darstellung von Imido-Komplexen

#### 3.10.1 Alkan- und Amineliminierungsreaktionen

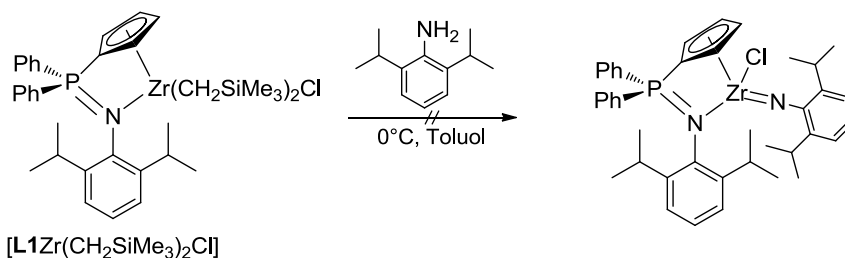
##### a) Umsetzung von $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit Mesityl\*-amin



157 mg  $[\text{L4Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (240  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst. Es bildete sich eine beigefarbene Lösung. Bei 0°C wurden 63 mg Mesityl\*-amin (0.24 mmol, 1.0 eq) zugegeben und innerhalb von 1 h auf RT erwärmt. Da die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse keinen Umsatz des Eduktes indizierte, wurde 16 h auf 45°C erhitzt. Die danach durchgeführte Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte erneut keinen Umsatz an. Es wurde weitere 7 h auf 80°C erhitzt. Es wurde auf  $\frac{1}{4}$  des Ausgangsvolumens eingengt und die beigefarbene Lösung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert.

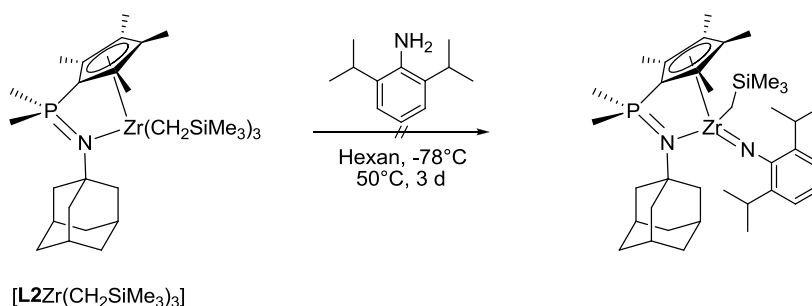
$^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz, Toluol):  $\delta = -10.3$  (30%), 8.8 (70%) [Edukt] ppm. (Prozentanteile ohne Berücksichtigung der restlichen Nebenprodukte), daneben 9 Signale zwischen -11.4 und 26.2 ppm.

##### b) Umsetzung von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ mit 2,6-Diisopropylphenylamin



150 mg  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (207  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und bei 0°C 42  $\mu\text{L}$  2,6-Diisopropylphenylamin (0.22 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt und dann für 16 h auf 80°C erhitzt. Da die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse keinen Umsatz des Eduktes indizierte, wurde für weitere 3 d auf 100°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz, Toluol): nur Ligandsignal.

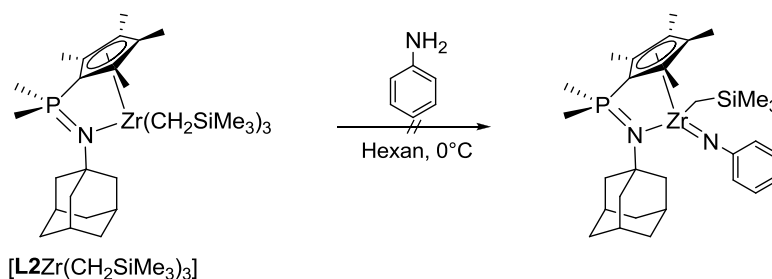
c) Umsetzung von  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit 2,6-Diisopropylphenylamin

250 mg  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (366  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 15 mL Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  70  $\mu\text{L}$  2,6-Diisopropylphenylamin (0.37 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei eine blassgelbe Lösung entstanden war. Da die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse keinen Umsatz des Eduktes indizierte, wurde für 3 d auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.6$  (83%) [Edukt], 9.5 (17%) ppm.

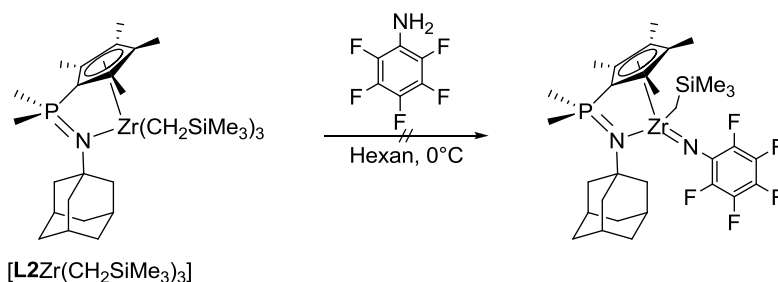
Die Reaktion wurde ebenfalls in THF bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt. Auch hier zeigte die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse nach 16-stündigem Rühren bei RT keinen Umsatz des Eduktes an. Deswegen wurde für weitere 3 h bei  $55^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.3$  (12%), 14.6 (63%) [Edukt], 16.7 (25%) ppm.

d) Umsetzung von  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit Anilin

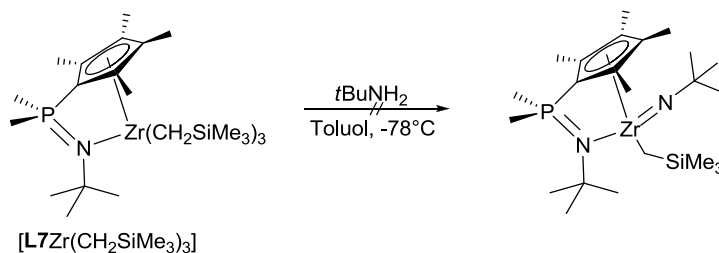
250 mg  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (366  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 15 mL Hexan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  70  $\mu\text{L}$  Anilin (0.37 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Dabei bildete sich augenblicklich ein gelber Niederschlag. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert, der gelbe Rückstand mit 10 mL Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5$  Signale zwischen 6.0 bis 11.8 ppm.

e) Umsetzung von [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit Pentafluorophenylamin

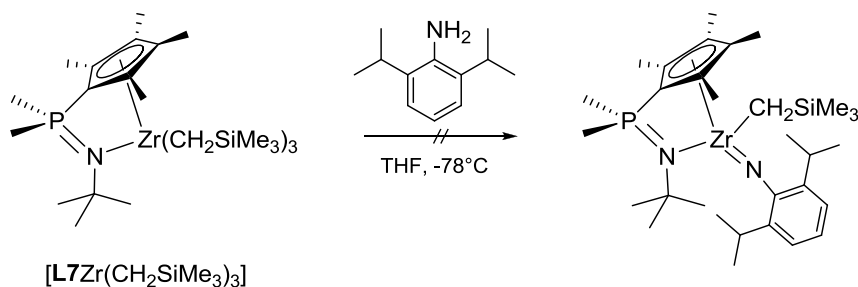
250 mg [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (366  $\mu$ mol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Hexan gelöst und bei 0°C 67 mg Pentafluorophenylamin (0.37 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Dabei bildete sich augenblicklich ein weißer Niederschlag. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert, der weiße Rückstand mit 10 mL Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4 Signale zwischen 9.7 bis 19.9 ppm.

f) Umsetzung von [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit *tert*-Butylamin

200 mg [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (331  $\mu$ mol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei -78°C wurden 34  $\mu$ L *t*BuNH<sub>2</sub> (0.33 mmol, 1.0 eq) über eine HAMILTON-Spritze zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Da die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Analyse keinen Umsatz des Eduktes indizierte, wurde weitere 16 h auf 50°C erhitzt. Die Reaktionskontrolle *via* <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zeigte einen 50%igen selektiven Umsatz zu einer Spezies mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  = 6.3 ppm. Es wurde weitere 5 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vollständig eingengt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -10.7 (20%), 6.1 (71%), 9.0 (13%) ppm.

g) Umsetzung von [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit 2,6-Diisopropylphenylamin

Zu einer blassgelben Lösung von 150 mg [L7Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (248  $\mu$ mol, 1.00 eq) in 10 mL THF wurden bei -78°C 47  $\mu$ L DipNH<sub>2</sub> (248  $\mu$ mol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann

16 h gerührt. Da die Reaktionskontrolle per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ergab, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte, wurde die Lösung für 5 h auf 60°C erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 9.0$  (67%) [Edukt], 15.8 (20%), 17.1 (13%) ppm.

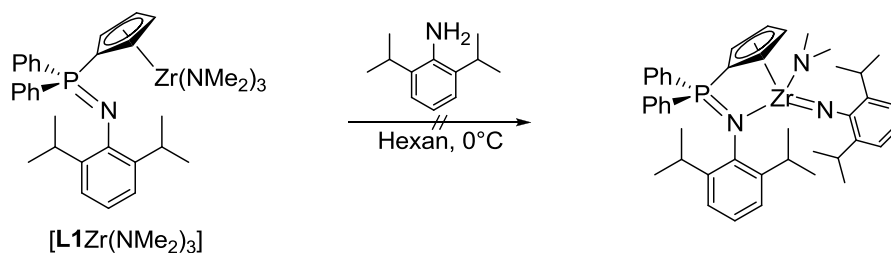
Die Lösung wurde für weitere 17 h auf 60°C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung orange-rot.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -9.7$  (12%), -8.4 (6%), 11.9 (15%), 15.3 (61%), 16.7 (6%) ppm.

Die Lösung wurde komplett eingeeengt und der dunkelbraune Rückstand in 5 mL Hexan aufgeschlämmt. Das Niederschlagsvolumen wurde durch fünfstündige Lagerung bei -30°C erhöht. Die überstehende rote flüssige Phase wurde vom beigefarbenen Feststoff abdekantiert, der Rückstand wurde im FV getrocknet und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch analysiert.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 13.1$  (76%), 16.4 (24%) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.6$  (76%), 14.6 (24%) ppm.

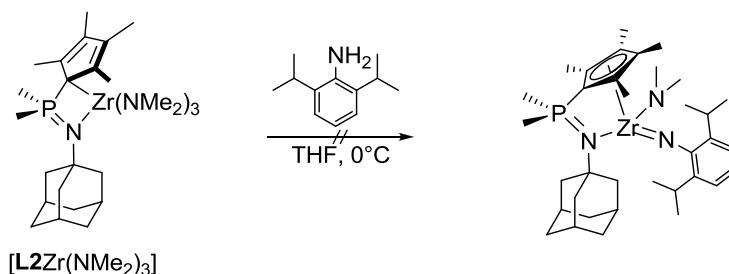
#### h) Umsetzung von $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ mit 2,6-Diisopropylphenylamin



150 mg  $[\text{L1Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (231  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL Hexan aufgeschlämmt und bei 0°C 44  $\mu\text{L}$  2,6-Diisopropylphenylamin (0.23 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Da die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse keinen Umsatz des Eduktes indizierte, wurde weitere 16 h auf 55°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -13.4$  (11%), -12.7 (29%), -11.0 (31%) [Edukt], -7.9 (29%) ppm.

#### i) Umsetzung von $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ mit 2,6-Diisopropylphenylamin



250 mg  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (451  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei 0°C wurden 85  $\mu\text{L}$  2,6-Diisopropylphenylamin (0.45 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Da die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse keinen Umsatz des Eduktes indizierte, wurden weitere 85  $\mu\text{L}$

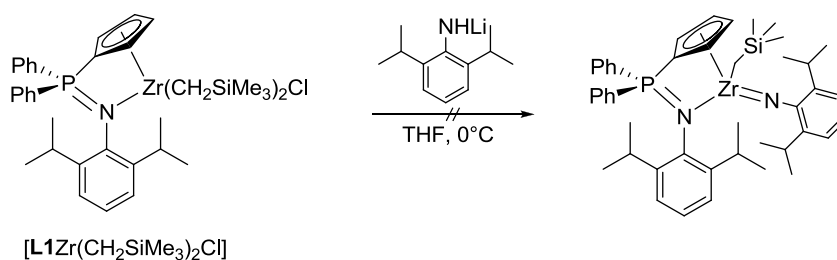


2,6-Diisopropylphenylamin (0.45 mmol, 1.00 eq) zugegeben und anschließend für 3 d auf 55°C erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.4$  (25%) [Edukt], 16.7 (40%), 20.6 (35%) ppm.

### 3.10.2 Salzmetathesereaktionen

#### a) Umsetzung von $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ mit LiNHDip



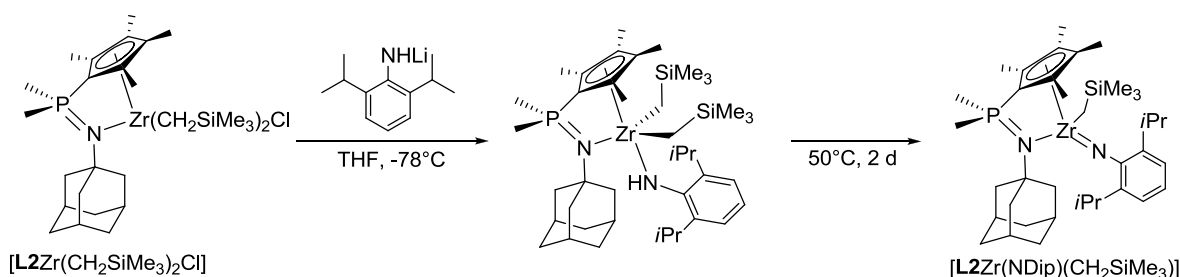
250 mg  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (345  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei 0°C 64 mg LiNHDip (0.35 mmol, 1.0 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 5$  Signale zwischen -18.7 und 3.7 ppm.

Es wurde komplett eingengt, der Rückstand wurde in 10 mL Toluol suspendiert und 3 d bei 60°C gerührt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = 4$  Signale zwischen -10.2 und 14.3 ppm.

#### b) Darstellung von $[\text{L1Zr}(\text{NDip})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$



250 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (396  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 8 mL THF gelöst. Zu der blassgelben Lösung wurde bei -78°C eine dunkelgelbe Lösung von 73 mg LiNHDip (0.40 mmol, 1.0 eq) in 5 mL THF getropft. Die orangefarbene Lösung wurde innerhalb von 16 h auf RT erhitzt. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse wurden 1 neues Signal detektiert:  $\delta = 15.3$  ppm. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin 2 d bei 50°C erhitzt. Anschließend wurde erneut eine Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt, welche zeigte, dass eine neue Hauptspezies entstanden war ( $\delta = 10.4$  ppm). Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand in 10 mL Benzol aufgeschlämmt. Es wurde über Celite® filtriert und der weiße Rückstand mit 5 mL Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend im FV eingengt. Der Rückstand wurde in 8 mL Hexan aufgeschlämmt. Die Suspension wurde zentrifugiert und die überstehende flüssige Phase vom beigefarbenen Feststoff abdekantiert. Der Rückstand wurde im FV getrocknet und NMR-

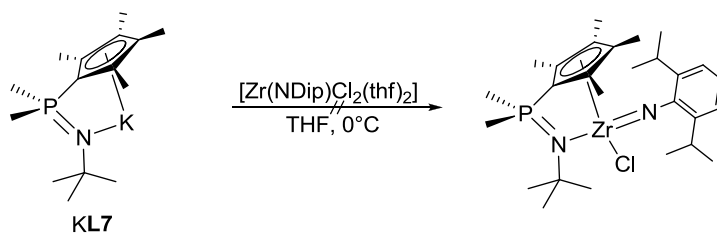
spektroskopisch charakterisiert. Das Produkt ist schwerlöslich in Hexan, mäßig löslich in Benzol und gut löslich in THF und Pyridin.

**Ausbeute:** nicht bestimmt. Analytik des Zwischenproduktes:  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 0.34$  (br s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.52 (br s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.39 (br s, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.54 (br m, 2H,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 1.80 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 1.84 (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.85 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.9$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.50 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 3.17 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 4.88 (br s, 1H,  $\text{NHdip}$ ), 6.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 7.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H,  $m\text{-Dip}$ ) ppm. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte noch einen geringen Anteil an undefinierten Nebenprodukten und ist von breiten Signalen unterlagert.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.44$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 12.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.8 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 19.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 69.6$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 22.8 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.0 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 30.0 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 30.2 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 36.1 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 44.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.2$  Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 51.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.9$  Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 118.0 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 4.4$  Hz,  $p\text{-Dip}$ ), 122.4 (überlagert mit Lösungsmittel,  $m\text{-Dip}$ ) ppm. Die Signale für die *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ , *ipso*-Dip-, *o*-Dip- und Methylen-Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 15.9$  ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.2$  ppm. Analytik des Endproduktes:  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.00$  (überlagert mit TMS, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.09 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.2$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.42 (br s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.21 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.7$  Hz, 3H,  $\text{PMe}_2$ ; überlagert, d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.4$  Hz, 3H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.27-1.36 (br m, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.57-1.69 (br m, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.79 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 1.84 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 1.90 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.02 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.13 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 4.22 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 7.63 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $m\text{-Dip}$ ) ppm. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte noch einen geringen Anteil an undefinierten Nebenprodukten und ist von breiten Signalen unterlagert.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.6$  ppm.

Die Reaktion wurde ebenfalls in Toluol als Lösungsmittel unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.4$  (27%), 10.6 (48%), 11.4 (25%) ppm.

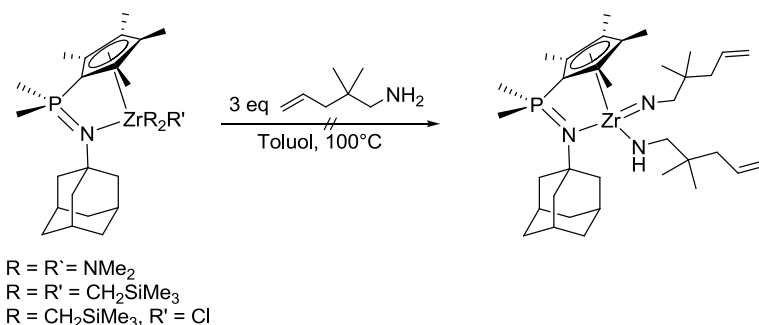
c) Umsetzung von KL7 mit  $[\text{Zr}(\text{NDip})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$



530 mg  $[\text{Zr}(\text{NDip})\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  (1.10 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  321 mg KL7 (1.10 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, THF):  $\delta = 15.6$  (18%), 16.1 (27%), 18.2 (55%) ppm.

### 3.10.3 Umsetzung von CpPN-Zr-Komplexen mit 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin



#### a) Umsetzung mit $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$

50.3 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (73.6  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 0.6 mL  $d^8$ -Toluol gelöst und 25 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (0.22 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde NMR-spektroskopisch untersucht (sofort nach Mischung der Edukte und nach einstündigem Erhitzen bei 100°C).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $d^8$ -Toluol):  $\delta = 0.15$  (32%) [Edukt], 4.1 (11%), 4.9 (2%), 6.0 (53%), 14.8 (2%) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $d^8$ -Toluol; nach 1 h bei 100°C):  $\delta = 4.8$  (91%), 15.2 (9%) ppm.  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $d^8$ -Toluol): nicht auswertbar.

#### b) Umsetzung mit $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$

46.7 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (73.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 0.6 mL  $d^8$ -Toluol gelöst und 25 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (0.22 mmol, 3.00 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde NMR-spektroskopisch untersucht (sofort nach Mischung der Edukte und nach einstündigem Erhitzen bei 100°C).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $d^8$ -Toluol):  $\delta = 7.8$  (20%), 9.6 (7%), 11.1 (47%), 15.0 (26%) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $d^8$ -Toluol; nach 1 h bei 100°C):  $\delta = 7.9$  (78%) ppm (4 kleine Signale bei  $\delta = 4.9, 8.9, 9.7$  und 12.2 ppm).

#### c) Umsetzung mit $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$

41.0 mg  $[\text{L2Zr}(\text{NMe}_2)_3]$  (74.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 0.6 mL  $d^8$ -Toluol gelöst und 25 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (0.22 mmol, 3.00 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde NMR-spektroskopisch untersucht (sofort nach Mischung der Edukte und nach einstündigem Erhitzen bei 100°C).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $d^8$ -Toluol): 5.0 ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $d^8$ -Toluol; nach 1 h bei 100°C): > 10 Signale zwischen -1 und +15 ppm.

### 3.11 Versuch zur Darstellung von Alkylidenen

#### 3.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die durchgeführten Thermolysereaktionen

250 mg Substanz werden in 6 mL Toluol gelöst bzw. suspendiert und die Reaktionsmischung 3 d bei 95°C erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im FV entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch charakterisiert.

a) Thermolyse von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5$  neue Signale (Eduktpeak, 14% Intensität).

b) Thermolyse von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4$  neue Signale (Eduktpeak, 70% Intensität).

c) Thermolyse von  $[\text{L1Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_3]$

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8$  neue Signale (kein Eduktpeak).

d) Thermolyse von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_3]$

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8$  neue Signale (kein Eduktpeak).

e) Thermolyse von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$

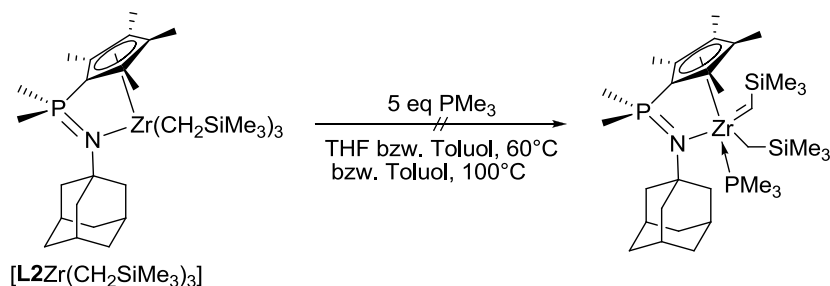
$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5$  Signale (kein Eduktpeak, Hauptpeak bei 8.1 ppm hat einen Integralanteil von 70%).

f) Thermolyse von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  in Xylol

Eine gelbe Lösung von 100 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (146  $\mu\text{mol}$ ) in 4 mL Xylol wurde 24 h bei 135°C gerührt. Die Lösung färbte sich dabei dunkelbraun. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Xylol):  $\delta = 6.7$  (41%), 10.3 (37%), 15.1 (22%) ppm.

#### 3.11.2 Thermolyse von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ in Gegenwart von $\text{PMe}_3$



a) Reaktion bei 60°C in Toluol:

50.0 mg [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (73.2 μmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wurde mit 38 μL PMe<sub>3</sub> (0.37 mmol, 5.0 eq) versetzt und die Reaktionsmischung 17 h bei 60°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde per <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = -63.0 [PMe<sub>3</sub>, wurde beim Integralverhältnis nicht berücksichtigt], -2.1 (35%) [Edukt], 8.0 (5%), 8.6 (60%) ppm.

b) Reaktion bei 60°C in THF:

Die analoge Reaktion wurde auch in THF als Lösungsmittel bei 60°C durchgeführt.

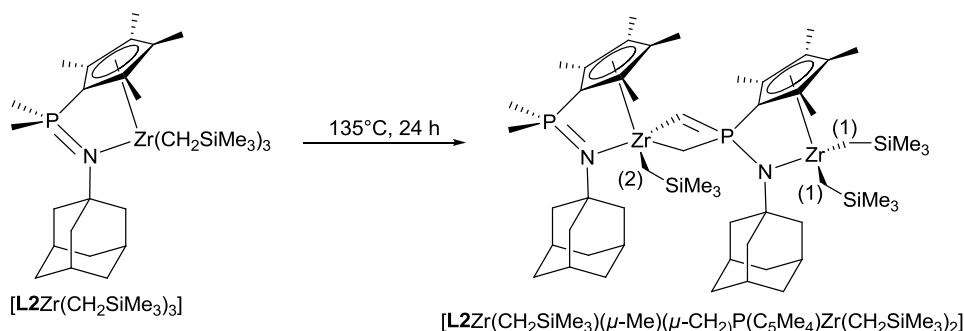
<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, THF): δ = -63.0 [PMe<sub>3</sub>, wurde beim Integralverhältnis nicht berücksichtigt], -49.6 (10%), 2.1 (36%) [Edukt], 8.5 (54%) ppm.

c) Reaktion bei 100°C in Toluol:

Die gleiche Reaktion wurde zusätzlich bei einer Temperatur von 100°C in Toluol durchgeführt. Die Reaktion bei 100°C verlief unselektiver als die entsprechende Reaktion bei 60°C.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = -63.0 [PMe<sub>3</sub>, wurde beim Integralverhältnis nicht berücksichtigt], -49.6 (9%), 2.1 (22%) [Edukt], 8.5 (57%), 70.8 (12%) ppm.

## 3.11.3 Darstellung von



200 mg [**L2**Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (292 μmol) wurden als Feststoff für 24 h auf 135°C erhitzt. Dabei färbte sich der Feststoff gelbbraun. Der Feststoff wurde mit 2 × 5 mL Hexan gewaschen und dann im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Diethylether/Pentan-Mischung (1:1) bei -23°C erhalten.

**Ausbeute:** quantitativ. <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.23 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.3 Hz, 2H, CHHSiMe<sub>3</sub>(1)), -0.09 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 1H, CHHSiMe<sub>3</sub>(2)), 0.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, 1H, CHHSiMe<sub>3</sub>(2)), 0.27 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.30 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, 2H, CHHSiMe<sub>3</sub>(1)), 0.40 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.86-0.90 (m, 2H, CHHP), 1.27 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.3 Hz, 3H, PMeMe), 1.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.2 Hz, 3H, PMeMe), 1.65 (br s, 6H, δ-Ad), 1.76 (br s, 3H, δ-Ad), 1.88 (br s, 3H, δ-Ad), 1.92 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 1.99 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.10 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>; überlagert, 3H, γ-Ad), 2.16 (br s, 6H, β-Ad), 2.23 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 2.29 (br s, 3H, γ-Ad), 2.33 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 2.46 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 2.51 (s br, 3H, β-Ad), 2.75 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.6 Hz, 3H, β-Ad), 5.14 (br s, 1H, CH<sub>Alkylden</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.3

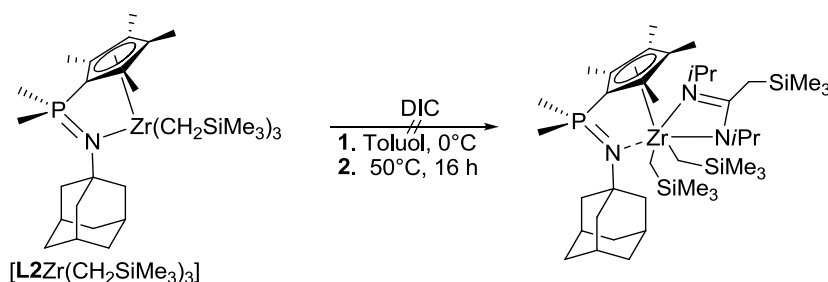
(s, SiMe<sub>3</sub>), 4.0 (s, SiMe<sub>3</sub>), 5.3 (s, SiMe<sub>3</sub>), 11.4 (Detektion über das HMQC-Spektrum, CH<sub>2</sub>P), 11.5 (s, Me<sub>Cp</sub>), 11.8 (s, Me<sub>Cp</sub>), 12.1 (s, Me<sub>Cp</sub>), 12.7, 13.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, Me<sub>Cp</sub>), 15.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, Me<sub>Cp</sub>), 16.0 (s, Me<sub>Cp</sub>), 22.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 50.7 Hz, PMe<sub>2</sub>), 30.6 (s, γ-Ad), 31.0 (s, γ-Ad), 36.8 (s, δ-Ad), 37.1 (s, δ-Ad), 45.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.9 Hz, β-Ad), 47.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz, β-Ad; überlagert, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(2)), 55.3 (s, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(1)), 55.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.6 Hz, α-Ad), 58.7 (br s, α-Ad), 105.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 64.4 Hz, CH<sub>Alkylden</sub>), 120.5 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, C<sub>Cp</sub>), 120.6 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6 Hz, C<sub>Cp</sub>), 122.1 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.6 Hz, C<sub>Cp</sub>), 125.0 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 13.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 128.1 (überlagert mit Lösungsmittelsignal, C<sub>Cp</sub>), 129.6 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.2 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm. Die Signale für die *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atome konnten nicht detektiert werden. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.6 ppm. **CHN**: C<sub>54</sub>H<sub>96</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>, MW: 1102.01 g/mol. Berechnet: C, 58.85; H, 8.78; N, 2.54. Gefunden: C, 54.25; H, 7.32; N, 2.97. **EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 211 (37), 196 (44), 154 (61), 94 (84), 79 (58), 28 (34). **IR** (ATR-FT): 2901 (s), 2847 (m), 1450 (s), 1353 (w), 1304 (w), 1285 (m), 1240 (m), 1121 (m), 1107 (w), 1093 (m), 959 (w), 892 (m), 845 (s), 824 (s), 804 (s), 718 (s), 671 (m), 639 (w), 601 (m), 561 (w), 520 (m), 494 (w), 463 (w), 435 (w).

### 3.11.4 Versuch der Photolyse von [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

20 mg [L1(ZrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (26 μmol) wurden mit 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in ein Teflon-NMR-Rohr überführt und mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt. Die Reaktionsmischung wurde nach 2 h, 24 h, 48 h und nach 5 d einer spektroskopischen Analyse unterzogen. Dabei wurde ein langsamer Zerfall des Eduktes unter Bildung des freien Liganden beobachtet. Die Zerfallsgeschwindigkeit war nicht signifikant schneller als ohne UV-Bestrahlung. Nach 5 d lag die Alkyl-Spezies immer noch mit einer Reinheit von 84% vor.

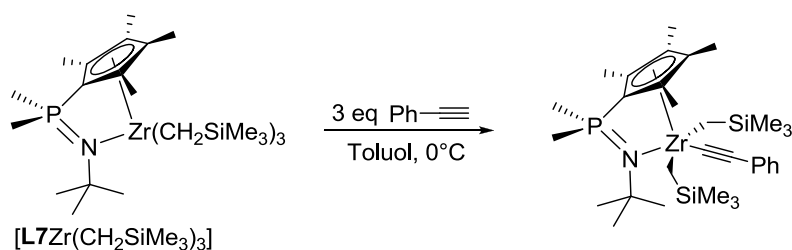
## 3.12 Reaktivitätsstudien von CpPN-Zr-Alkylen

### 3.12.1 Umsetzung von [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid



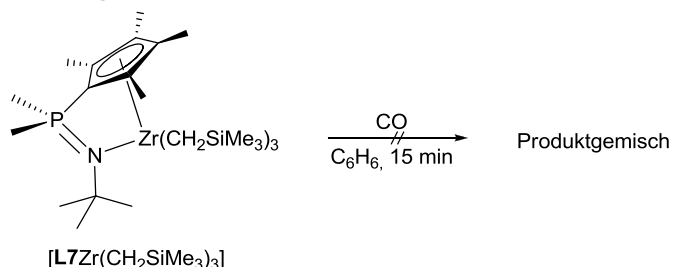
100 mg [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (146 μmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei 0°C 71 μL DIC (0.45 mmol, 3.1 eq) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei nach wie vor eine blassgelbe Lösung vorlag. Da gemäß <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Analyse kein Umsatz stattgefunden hatte, wurde weitere 16 h bei 50°C erhitzt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = 3.6 (16%), 11.6 (56%), 12.0 (23%), 15.9 (5%) ppm.

3.12.2 Darstellung von  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CCPh})]$ 

100 mg  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (165  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  56  $\mu\text{L}$  Phenylacetylen (0.50 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Dabei wurde die gelbe Farbe der Lösung intensiver. Nach 16 h hatte sich weißer Niederschlag gebildet. Die Suspension wurde 4 d bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Die überstehende gelbe Lösung wurde abdekantiert und der weiße Rückstand mit 5 mL Pentan gewaschen. Der weiße Feststoff wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  aus 6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der weiße Feststoff im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in aliphatischen, mäßig bis schlecht löslich in aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln. In Pyridin löst sich die Verbindung gut, wobei es innerhalb von wenigen Stunden zur Zersetzung des Komplexes unter Rückbildung des Liganden kommt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** nicht bestimmt.  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 0.40 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.47 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.01 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.4 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.18 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 7.27-7.36 (m, 3H, *m-/p*-Ph), 7.74 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H, *o*-Ph) ppm. Die Methylenprotonen konnten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 12.6 ppm.

3.12.3 Umsetzung von  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit CO

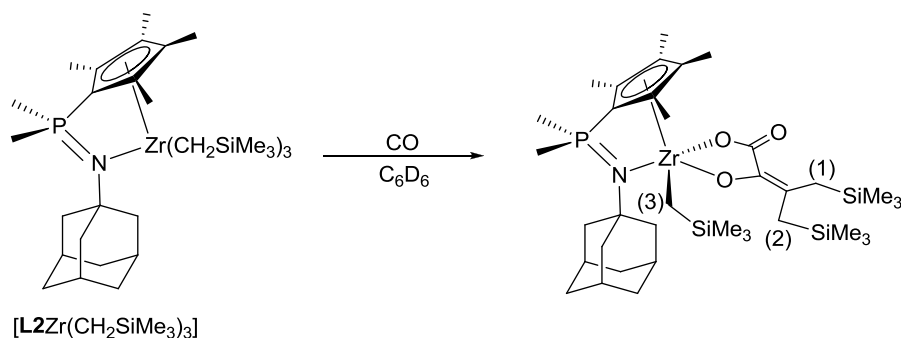
In eine Lösung von 150 mg  $[\mathbf{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (248  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL Benzol wurde für 15 min CO eingeleitet. Dabei änderte sich innerhalb der ersten Minute die hellgelbe Farbe der Lösung zu Orange. In der fünften Minute entstand ein kräftiges Gelb. Die Lösung wurde  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  = 9.2 (11%), 9.8 (12%), 9.5 (27%), 15.5 (51%) ppm.

3.12.4 Umsetzung von  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  mit CO

In einem NMR-Rohr wurden 20 mg  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$  (32  $\mu\text{mol}$ ) mit 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  versetzt. Es wurde für 5 min CO in die Suspension eingeleitet. Es erfolgte ein Farbumschlag von Orange nach Dunkelgrünbraun bis Schwarz. Nach der Einleitung war kein Bodensatz mehr vorhanden, sondern eine klare Lösung. Die Lösung wurde  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 10 Signale zwischen -3 bis +15 ppm.

3.12.5 Darstellung von  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCCOC}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$ a) NMR-Ansatz, Einleitungszeit 5 min

In einem NMR-Rohr wurden 20 mg  $[\mathbf{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (29  $\mu\text{mol}$ ) in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst und für 5 min CO in die Lösung geleitet. Es erfolgte ein Farbumschlag von Hellgelb nach Orangebraun. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte eine selektive Umsetzung zu einer Spezies ( $\delta = 8.7$  ppm).

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.29$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.32 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.33 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.24 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.4$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.27 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.4$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.61 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.1$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.70 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.71 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.0$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(1)$ ), 1.87 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 14.3$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(2)$ ), 1.93 (br m, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 2.06 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ; überlagert 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 2.11 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.15 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.24 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(1)$ ), 2.28 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(2)$ ), 4.34 (s, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(3)$ ), 4.54 (s, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(3)$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.3$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.4 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.2 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 10.8 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 11.1 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 13.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 13.9 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 52.8$  Hz,  $\text{PMeMe}$ ), 22.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 54.5$  Hz,  $\text{PMeMe}$ ), 23.1 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3(2)$ ), 24.5 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3(1)$ ), 30.7 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 36.8 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 46.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 55.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.7$  Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 83.2 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3(3)$ ), 86.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 116.5$  Hz,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ), 106.2 (s,  $\text{C}_{\text{olef}}$ ), 122.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 124.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 131.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 152.0 (s,  $\text{C}_{\text{olef}}$ ), 167.6 (s,  $\text{COO}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.7$  ppm. **IR** (ATR-FT): 2950 (w), 2903 (m), 2849 (w), 1577 (w), 1516 (w), 1445 (w), 1416 (w), 1357 (w), 1304 (w), 1241 (m), 1187 (w), 1156 (m), 1089 (m), 1041 (w), 933 (s), 829 (s), 773 (w), 748 (w), 720 (w), 687 (w), 661 (w), 614 (w), 573 (w), 523 (w), 498 (w), 477 (w), 464 (w), 436 (w).

Nach einer Woche wurde die Lösung nochmals  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich eine deutliche Veränderung der Zusammensetzung.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.0$  (44%), 15.3 (56%) ppm.

b) NMR-Ansatz, Einleitungszeit 60 min

In einem anderen Versuch wurde unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die Einleitungszeit auf 60 min erhöht. Es zeigte sich eine deutlich geringere Selektivität der Umsetzung.

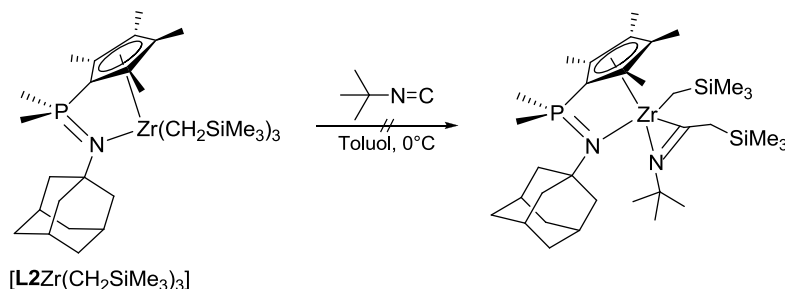
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.0$  (31%), 15.2 (69%) ppm.



c) Reaktionsführung im SCHLENK-Rohr, Einleitungszeit 15 min

In eine Lösung von 150 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (220  $\mu\text{mol}$ ) in 8 mL Benzol wurde für 15 min CO eingeleitet. Innerhalb der ersten Minute färbte sich die vorher hellgelbe Lösung kräftig orange, in der fünften Minute gelb. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 9.0$  (67%), 15.2 (33%) ppm.

3.12.6 Umsetzung von  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit  $t\text{BuNC}$ 

100 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (146  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst. Die hellgelbe Lösung wurde bei 0°C mit 56  $\mu\text{L}$  *tert*-Butylisocyanid (0.44 mmol, 3.0 eq) versetzt. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionskontrolle der gelben Lösung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Edukt nicht umgesetzt wurde. Daraufhin wurde für 4 h bei 50°C erhitzt.

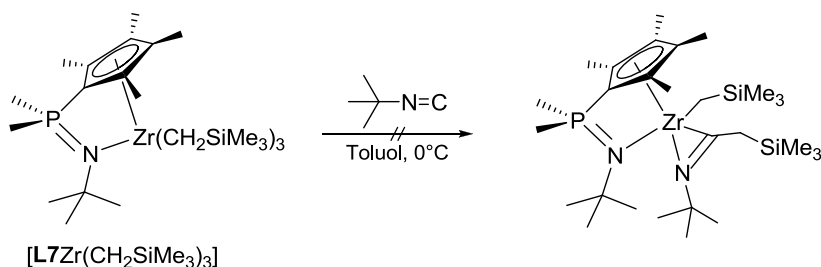
$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 4 h, 50°C):  $\delta = -13.6$  (15%), 1.8 (53%) [Edukt], 10.1 (7%), 10.6 (25%) ppm.

Nach weiteren 20 h bei 50°C wurde die Reaktionsmischung nochmals  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 24 h, 50°C):  $\delta = -14.2$  (11%), 1.2 (16%) [Edukt], 5.1 (13%), 6.9 (8%), 7.3 (14%), 9.9 (25%), 15.5 (4%) ppm.

Abschließend wurde für weitere 24 h bei 100°C gerührt. Gemäß der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analyse war das Edukt nach dieser Zeit vollständig umgesetzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 24 h, 100°C):  $\delta = 5.5$  (25%), 5.7 (48%), 10.4 (15%), 15.9 (12%) ppm.

3.12.7 Umsetzung von  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  mit  $t\text{BuNC}$ 

100 mg  $[\text{L7Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (165  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 5 mL Toluol gelöst. Die hellgelbe bis rosafarbene Lösung wurde bei 0°C mit 56  $\mu\text{L}$  *tert*-Butylisocyanid (0.50 mmol, 3.0 eq) versetzt. Es

wurde 16 h bei RT gerührt. Die Reaktionskontrolle der gelben Lösung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Edukt nicht umgesetzt wurde. Daraufhin wurde für 4 h bei 50°C erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 5 h, 50°C):  $\delta = -13.2$  (14%), 3.9 (62%) [Edukt], 6.7 (4%), 11.5 (13%), 16.3 (6%) ppm.

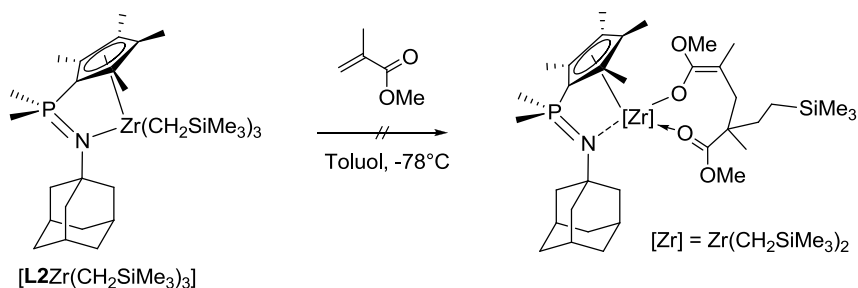
Nach weiteren 20 h bei 50°C wurde die Reaktionsmischung nochmals  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 24 h, 50°C):  $\delta = -13.8$  (16%), 3.2 (38%) [Edukt], 6.1 (14%), 10.5 (26%), 15.7 (6%) ppm.

Abschließend wurde für weitere 24 h bei 100°C gerührt. Gemäß der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Analyse war das Edukt nach dieser Zeit vollständig umgesetzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 24 h, 100°C):  $\delta = 6.1$  (27%), 7.4 (30%), 8.2 (9%), 9.2 (7%), 11.1 (7%), 11.3 (7%), 16.2 (12%) ppm.

### 3.12.8 Umsetzung von $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ mit MMA



Zu einer gelben Lösung von 150 mg  $[\text{L2Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$  (220  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) in 10 mL Toluol wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  75  $\mu\text{L}$  MMA (0.70 mmol, 3.2 eq) gegeben. Innerhalb von 16 h wurde auf RT erwärmt. Die Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte, dass noch keine Umsetzung stattgefunden hatte. Es wurde für 5 h auf 50°C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung dunkler.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 5 h, 50°C):  $\delta = 1.0$  (64%) [Edukt], 4.7 (7%), 6.4 (7%), 8.2 (6%), 9.7 (7%), 11.5 (3%), 15.5 (6%) ppm.

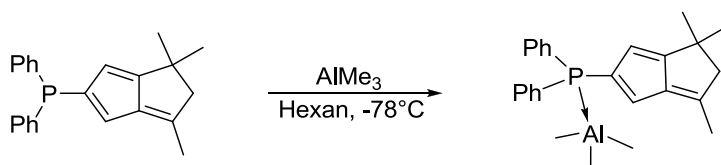
Da die Reaktionskontrolle einen sehr geringen Umsatz des Eduktes zeigte, wurde die Lösung für weitere 17 h auf 50°C erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol; 22 h, 50°C):  $\delta = 4.5$  (13%), 5.1 (18%), 6.8 (18%), 8.6 (22%), 11.9 (17%), 16.0 (11%) ppm.

## 4 Sterisch besonders anspruchsvolle und chirale CpPN-Komplexe des Zirkoniums

### 4.1 Synthese von Eduktbausteinen und Liganden

#### 4.1.1 Darstellung von Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)phosphin-trimethylaluminium

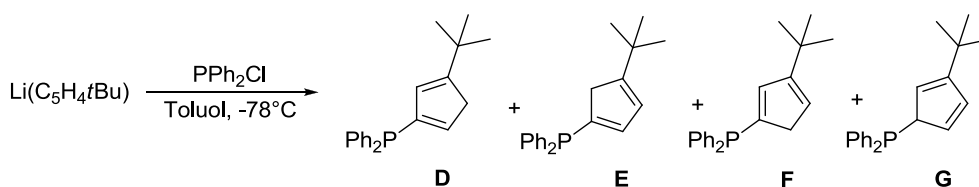


Zu 1.00 g Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)phosphin (3.03 mmol, 1.01 eq) in 30 mL Hexan wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  2.1 mL  $\text{AlMe}_3$ -Lösung (1.43 M in Toluol, 3.00 mmol, 1.00 eq) gegeben. Dabei fiel ein feiner, gelber Feststoff aus. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt, dann die Suspension über eine Umkehrfritte filtriert und der gelbe Rückstand im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle wurden aus Hexanlösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 600 mg (50%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.00 (s, 9H,  $\text{AlMe}_3$ ), 1.06 (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.53 (s, 3H,  $\text{MeC}_{\text{olef}}$ ), 2.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.06 (br s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.66 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 7.02 (m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 7.71 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -7.4 (s,  $\text{AlMe}_3$ ), 16.7 (s,  $\text{MeC}_{\text{olef}}$ ), 29.0 (s,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 37.9 (s,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 61.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 114.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.0 Hz,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 120.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 15.1 Hz,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 129.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.6 Hz, *o*-Ph), 130.1 (s, *p*-Ph), 132.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 8.6 Hz, *ipso*-Ph), 134.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 14.6 Hz, *m*-Ph), 148.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.7 Hz,  $\text{C}_{\text{olef}}$ ), 158.1 (s,  $\text{C}_{\text{olef}}$ ), 162.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 7.0 Hz,  $\text{C}_{\text{olef}}$ ) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom gefunden werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -15.9 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{AlP}$ , MW = 402.49 g/mol. Berechnet: C, 77.59; H, 8.01. Gefunden: C, 73.71; H, 7.94. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 330 (100) [ $\text{L}^+$ ], 315 (23), 97 (25), 91 (27), 57 (67), 44 (26). **IR** (Nujol): 1618 (s), 1572 (s), 1406 (s), 743 (m), 696 (m), 603 (m), 569 (s), 505 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Um die Möglichkeit einer intramolekularen Methylübertragungsreaktion bzw. einer intermolekularen Methylübertragung auf das LEWIS-Säure-Base-Addukt zu prüfen, wurde folgende Reaktion durchgeführt: 250 mg des Produktes (0.62 mmol, 1.00 eq) wurden in 12.5 mL Hexan gelöst und für 3 d bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt. Eine Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie zeigte keine Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Es wurden 5 mL THF und weitere 1.05 mL  $\text{AlMe}_3$ -Lösung (1.43 M in Toluol, 1.50 mmol, 2.42 eq) zugegeben und über Nacht bei  $50^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Lösung wurde dabei dunkler. Jedoch zeigte sich auch hier bei der Überprüfung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung *via*  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie keinerlei Folgereaktion.

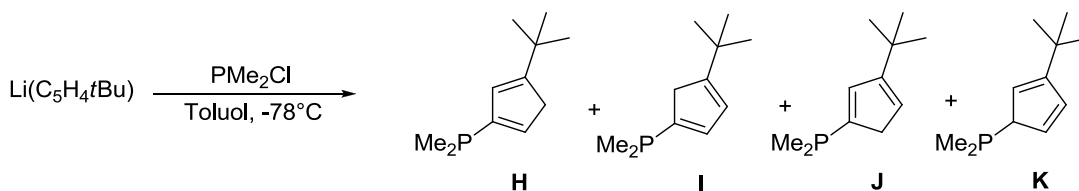
#### 4.1.2 Darstellung von (*tert*-Butyl-cyclopentadienyl)diphenylphosphin



Die Synthese von (*tert*-Butyl-cyclopentadienyl)diphenylphosphin wurde nach einer modifizierten Vorschrift von BROUSSIER *et al.*<sup>[44]</sup> durchgeführt. 254 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})$  (1.98 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und 456 mg  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  (2.07 mmol, 1.05 eq) zugetropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und langsam auf RT gebracht. Die Suspension wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde im FV eingengt, wobei ein gelbes, hochviskoses Öl erhalten wurde. Die Substanz ist löslich in Benzol, Hexan und THF. Bei  $-22^\circ\text{C}$  ist die Substanz fest und die Löslichkeit ist deutlich verringert.

**Ausbeute:** 602 mg (100%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **D:**  $\delta = 1.08$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.95 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.02 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.97 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.03-7.14 (m, 6H, *o*/*p*-Ph), 7.44-7.59 (m, 4H, *m*-Ph) ppm. **E:**  $\delta = 0.98$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.07 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.62 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.03-7.14 (m, 6H, *o*/*p*-Ph), 7.44-7.59 (m, 4H, *m*-Ph) ppm. **F:**  $\delta = 1.00$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.82 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.24 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.27 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.03-7.14 (m, 6H, *o*/*p*-Ph), 7.44-7.59 (m, 4H, *m*-Ph) ppm. **G:**  $\delta = 1.05$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 4.10 (m, 1H, CH), 6.11 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.44 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.57 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.03-7.14 (m, 6H, *o*/*p*-Ph), 7.44-7.59 (m, 4H, *m*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **D:**  $\delta = 29.9$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 32.3 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 44.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 143.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 25.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 144.3 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 13.3$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 157.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.5$  Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm. (Das Signal des zweiten  $\text{CH}_{\text{Cp}}$  ist vom Lösungsmittelsignal überlagert (128.1 ppm)). **E:**  $\delta = 30.9$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 33.7 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 43.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 124.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 140.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 11.9$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 143.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 20.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 165.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.1$  Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm. **F:**  $\delta = 31.0$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 33.4 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 42.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 126.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 143.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 14.4$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 160.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm. (Das Signal des zweiten  $\text{CH}_{\text{Cp}}$  ist von einem Signal der  $\text{C}_{\text{Ph}}$  überlagert (139.3 ppm)). **G:**  $\delta = 32.4$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 51.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 21.5$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 133.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 135.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 7.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 158.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm. (Das Signal des *ipso*- $\text{CMe}_3$ -Atoms ist vom entsprechenden Signal des Tautomers **D** überlagert (29.9 ppm)). Die Signale für die  $\text{C}_{\text{Ph}}$ -Atome konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, da sie miteinander, mit dem Lösungsmittelsignal und mit  $\text{C}_{\text{Cp}}$  Signalen überlagern. Sie liegen in den Bereichen von 128.8, 133.9 und 139.4 ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -19.0$  (12%, Tautom. **F**),  $-18.0$  (45%, Tautom. **D**),  $-17.9$  (39%, Tautom. **E**),  $-9.7$  (4%, Tautom. **G**) ppm.

#### 4.1.3 Darstellung von (*tert*-Butyl-cyclopentadienyl)dimethylphosphin

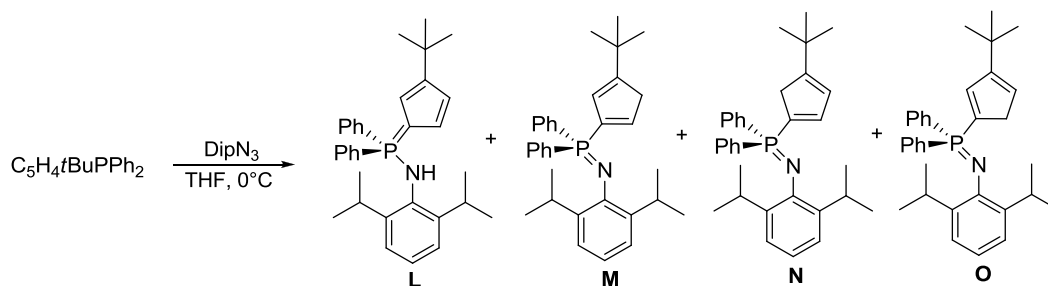


500 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})$  (3.90 mmol, 1.00 eq) wurden in 12 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.04 mL einer toluolischen Lösung (3.94 mol/L) von  $\text{PMe}_2\text{Cl}$  (4.10 mmol, 1.05 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und langsam auf RT gebracht. Die Suspension wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und zweimal mit je 6 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde bei  $0^\circ\text{C}$  langsam eingengt. Es wurde ein gelbliches, fast farbloses Öl niedriger Viskosität erhalten. Die Substanz ist löslich in Benzol, Hexan und THF.

**Ausbeute:** 650 mg (92%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **H:**  $\delta = 1.06$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2.9$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.17 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.88 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.03 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.80 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm. **I:**  $\delta = 1.08$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 2.9$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.10 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.95 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.11 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.55 (m, 1H,

$H_{CP}$ ) ppm. **J**:  $\delta = 1.13$  (d,  $^2J_{HP} = 2.8$  Hz, 6H,  $PMe_2$ ), 1.16 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 2.84 (m, 2H,  $CH_2$ ), 6.23 (m, 1H,  $H_{CP}$ ), 6.32 (m, 1H,  $H_{CP}$ ) ppm. **K**:  $\delta = 0.86$  (d,  $^2J_{HP} = 4.5$  Hz, 3H,  $PMe_2$ ), 0.88 (d,  $^2J_{HP} = 4.5$  Hz, 3H,  $PMe_2$ ), 1.10 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 3.20 (m, 1H,  $CH$ ), 6.04 (m, 1H,  $H_{CP}$ ), 6.38 (m, 1H,  $H_{CP}$ ), 6.60 (m, 1H,  $H_{CP}$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $C_6D_6$ ): **H**:  $\delta = 14.6$  (d,  $^1J_{CP} = 12.7$  Hz,  $PMe_2$ ), 30.0 (s,  $CMe_3$ ), 32.5 (s,  $CMe_3$ ), 42.0 (d,  $^3J_{CP} = 8.7$  Hz,  $CH_2$ ), 125.7 (d,  $^2J_{CP} = 3.1$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 137.2 (d,  $^2J_{CP} = 20.0$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 150.6 (d,  $^1J_{CP} = 16.1$  Hz, *ipso*- $C_{CP}$ ), 157.5 (d,  $^3J_{CP} = 5.7$  Hz,  $CCMe_3$ ) ppm. **I**:  $\delta = 14.7$  (d,  $^1J_{CP} = 12.8$  Hz,  $PMe_2$ ), 31.0 (s,  $CMe_3$ ), 33.6 (s,  $CMe_3$ ), 41.3 (d,  $^2J_{CP} = 9.9$  Hz,  $CH_2$ ), 125.0 (d,  $^2/3J_{CP} = 6.0$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 136.9 (d,  $^2/3J_{CP} = 18.9$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 146.6 (d,  $^1J_{CP} = 15.3$  Hz, *ipso*- $C_{CP}$ ), 162.4 (d,  $^3J_{CP} = 3.1$  Hz,  $CCMe_3$ ) ppm. **J**:  $\delta = 13.5$  (d,  $^1J_{CP} = 12.8$  Hz,  $PMe_2$ ), 30.2 (s,  $CMe_3$ ), 33.5 (s,  $CMe_3$ ), 41.6 (d,  $^2J_{CP} = 5.5$  Hz,  $CH_2$ ), 125.1 (d,  $^2/3J_{CP} = 15.0$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 132.9 (d,  $^2/3J_{CP} = 14.4$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 148.4 (d,  $^1J_{CP} = 14.4$  Hz, *ipso*- $C_{CP}$ ), 160.3 (d,  $^3J_{CP} = 4.5$  Hz,  $CCMe_3$ ) ppm. **K**:  $\delta = 12.3$  (d,  $^1J_{CP} = 18.7$  Hz,  $PMe_2$ ), 31.1 (s,  $CMe_3$ ), 32.5 (s,  $CMe_3$ ), 54.2 (d,  $^1J_{CP} = 19.9$  Hz, *ipso*- $C_{CP}$ ), 124.3 (d,  $^2/3J_{CP} = 5.2$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 132.6 (d,  $^2/3J_{CP} = 3.6$  Hz,  $CH_{CP}$ ), 135.0 (d,  $^2/3J_{CP} = 4.8$  Hz,  $CH_{CP}$ ) ppm. (Das Signal des  $CCMe_3$ -Atoms ist vom entsprechenden Signal des Tautomers **H** überlagert (157.5 ppm)).  **$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -59.7$  (13%, Tautom. **J**),  $-57.5$  (33%, Tautom. **I**),  $-57.2$  (46%, Tautom. **H**),  $-41.9$  (8%, Tautom. **K**) ppm. **CHN**:  $C_{11}H_{19}P$ , MW: 182.24 g/mol. Berechnet: C, 72.50; H, 10.51. Gefunden: C, 68.19; H, 9.85. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 182 (45) [ $M^+$ ], 167 (100), 126 (16), 111 (18), 57 (23). **HR-EI-MS** (70 eV): berechnet: 182.1224, gefunden: 182.1224. **IR** (ATR-FT): 3054 (w), 2959 (s), 2900 (m), 1591 (w), 1426 (w), 1362 (m), 1260 (m), 1127 (m), 1064 (m), 1018 (m), 938 (m), 903 (s), 881 (s), 809 (s), 752 (w), 709 (m), 595 (m), 462 (w)  $cm^{-1}$ .

#### 4.1.4 Darstellung von *P*-(2,6-Diisopropylphenyl)amino-*P*-diphenyl-(3-*tert*-butyl-cyclopentadienyliden)-phosphoran (**L5-H**)

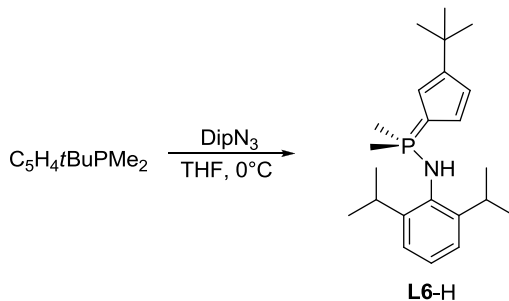


1.10 g  $C_5H_4tBuPPh_2$  (3.59 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und die Lösung auf  $0^\circ C$  gekühlt. 813 mg auf  $-8^\circ C$  gekühltes  $DipN_3$  (4.00 mmol, 1.11 eq) wurden zugetropft. Die Lösung färbte sich gelblich und es trat eine Gasentwicklung ein. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und langsam auf RT gebracht. Dabei veränderte sich die Farbe über Dunkelgelb zu Rotbraun. Anschließend wurde die Lösung für 2.5 h auf  $50^\circ C$  erhitzt. Es wurde keine weitere Gasentwicklung beobachtet, die Farbe veränderte sich zu Braun. Die Lösung wurde im FV eingengt und der dunkelbraune Rückstand in 6 mL Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zweimal mit je 4 mL Hexan gewaschen. Der violette Feststoff wurde im FV getrocknet. Er ist sehr gut löslich in Chloroform und Toluol, mäßig löslich in Hexan. Als Feststoff unterliegt er an der Luft nur sehr langsam einer farblichen Veränderung; in Lösung zerfällt er bei Luftkontakt in Sekundenschnelle. Geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden aus Hexanlösung bei  $+4^\circ C$  erhalten.

**Ausbeute:** 1.10 g (64%).  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ): **L**:  $\delta = 0.81$  (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 12H,  $CHMe_2$ ), 1.32 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 3.25 (sept,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 2H,  $CHMe_2$ ), 4.44 (d,  $^2J_{HP} = 6.1$  Hz, 1H,  $NH$ ), 6.14 (m, 1H,  $CH_{CP}$ ), 6.21 (m, 1H,  $CH_{CP}$ ), 6.40 (m, 1H,  $CH_{CP}$ ), 6.97 (d,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.17 (t,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 1H, *p*-Dip), 7.30-7.64 (m, 10H,  $H_{Ph}$ ) ppm. **M**:  $\delta = 0.88$  (d,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 12H,  $CHMe_2$ ),

1.14 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.18 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.36 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.17 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.50 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.30-7.64 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ) ppm. (*m*-Dip- und *p*-Dip-H-Atome konnten nicht eindeutig zugeordnet werden). N:  $\delta = 0.88$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.10 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.08 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.36 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.24 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.77 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.30-7.64 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ) ppm. (die *m*-Dip- und *p*-Dip-H-Atome konnten nicht eindeutig zugeordnet werden). O:  $\delta = 1.15$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ) ppm. Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden, da sie von Signalen der Tautomere überlagert wurden oder im Rauschen untergingen.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): L:  $\delta = 23.1$  (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 28.6 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 32.2 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.6$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 32.5 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 80.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 133.5$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 111.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 112.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 18.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 116.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 16.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 123.7 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 0.9$  Hz, *m*-Dip), 127.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 102.3$  Hz, *ipso*-Ph), 127.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz, *m*-Ph), 128.3 (s, *p*-Dip), 131.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz, *ipso*-Dip), 132.3 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.6$  Hz, *p*-Ph), 133.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz, *o*-Ph), 143.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 17.1$  Hz,  $\text{CCMe}_3$ ), 148.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz, *o*-Dip) ppm. Wegen einer großen Zahl von Überlagerungen war für die anderen Tautomere keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -11.3$  (4%, Tautom. O),  $-10.7$  (9%, Tautom. N),  $-10.3$  (15%, Tautom. M),  $26.0$  (72%, Tautom. L) ppm. CHN:  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{NP}$ , MW: 481.65 g/mol. Berechnet: C, 82.29; H, 8.37; N, 2.91. Gefunden: C, 81.20; H, 8.49; N, 2.86. EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 481 (41) [ $\text{M}^+$ ], 466 (67), 438 (20), 424 (14), 362 (20), 347 (27), 183 (36), 160 (31), 111 (32), 97 (46), 85 (41), 71 (69), 57 (100), 43 (85). IR (ATR-FT): 3346 (w), 3054 (w), 2955 (m), 2891 (w), 1588 (w), 1436 (m), 1356 (m), 1298 (w), 1204 (m), 1174 (s), 1111 (s), 1058 (m), 918 (m), 790 (s), 698 (s), 666 (m), 611 (m), 520 (s), 488 (m), 465 (m), 419 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1.5 Darstellung von *P*-(2,6-Diisopropylphenyl)amino-*P*-dimethyl-(3-*tert*-butyl-cyclopentadienyliden)-phosphoran (L6-H)

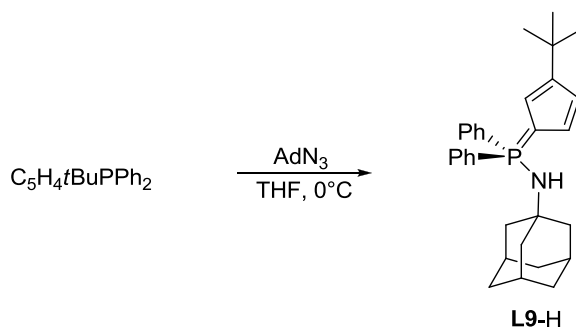


669 mg  $\text{C}_5\text{H}_4t\text{BuPMe}_2$  (3.67 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. 823 mg auf  $-8^\circ\text{C}$  gekühltes  $\text{DipN}_3$  (4.04 mmol, 1.10 eq) wurden zugetropft. Die Lösung färbte sich gelblich und es trat eine Gasentwicklung ein. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und langsam auf RT gebracht. Dabei veränderte sich die Farbe zu Weinrot. Die Lösung wurde im FV eingengt und der rote Rückstand in 6 mL Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit je 4 mL Hexan gewaschen. Der rosafarbene Feststoff wurde im FV getrocknet. Er ist sehr gut löslich in Chloroform und Toluol, mäßig löslich in Hexan. Als Feststoff unterliegt er an der Luft nur sehr langsam einer Veränderung; in Lösung zerfällt er bei Luftkontakt in Sekundenschnelle. Geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden aus Toluollösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 536 mg (41%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.34 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.79 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.8$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 3.57 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.57 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 6.1$  Hz, 1H, NH), 6.31 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.34 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 6.44 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 7.20 (m, 2H, *m*-Dip), 7.30 (m, 1H, *p*-Dip) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.4$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 71.4$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 24.0 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 28.4 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 32.1 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.6$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 32.6 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 82.7 (d,

$^1J_{CP} = 128.2$  Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 108.0 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 17.2$  Hz, CH<sub>Cp</sub>), 111.8 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 17.9$  Hz, CH<sub>Cp</sub>), 112.7 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 16.8$  Hz, CH<sub>Cp</sub>), 124.1 (d,  $^4J_{CP} = 1.5$  Hz, *m*-Dip), 128.3 (d,  $^5J_{CP} = 1.7$  Hz, *p*-Dip), 130.9 (d,  $^2J_{CP} = 5.6$  Hz, *ipso*-Dip), 141.8 (d,  $^3J_{CP} = 17.2$  Hz, CCMe<sub>3</sub>), 148.2 (d,  $^3J_{CP} = 2.7$  Hz, *o*-Dip) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 25.7$  ppm. **CHN**: C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>N, MW: 357.51 g/mol. Berechnet: C, 77.27; H, 10.15; N, 3.92. Gefunden: C, 74.51; H, 9.62; N, 3.67. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 357 (25) [M<sup>+</sup>], 342 (100), 314 (15), 300 (18), 274 (13), 176 (10), 160 (10), 111 (12), 97 (19), 85 (15), 71 (21), 57 (37), 43 (22). **IR** (ATR-FT): 3257 (m), 3053 (w), 2952 (m), 2861 (w), 1438 (m), 1354 (m), 1283 (m), 1218 (m), 1173 (s), 1096 (s), 1053 (m), 950 (s), 881 (s), 852 (m), 792 (s), 775 (s), 749 (w), 701 (s), 667 (s), 598 (w), 495 (m), 468 (m), 411 (m) cm<sup>-1</sup>.

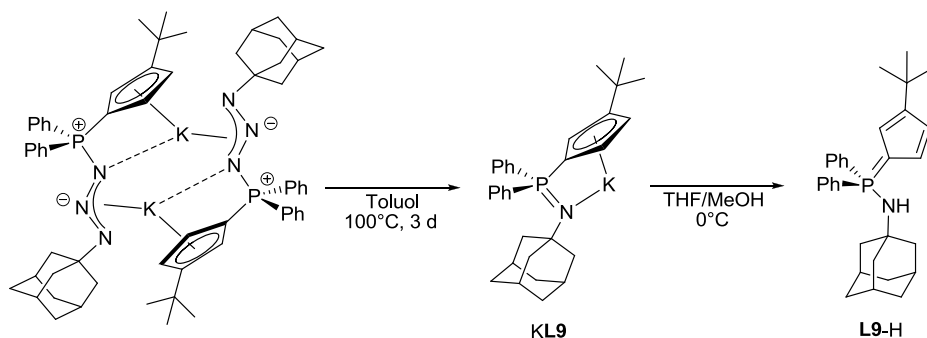
#### 4.1.6 Darstellung von *P*-(1-Adamantyl)amino-*P*-diphenyl-(3-*tert*-butylcyclopentadienylen)-phosphoran (**L9-H**)



1.13 g C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBuPPh<sub>2</sub> (3.68 mmol, 1.00 eq) wurden in 12 mL THF gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. 717 mg 1-Adamantylazid (4.05 mmol, 1.10 eq) wurden als Feststoff zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt und anschließend für 14 h auf 60°C erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe zu Hellbraun. Das Produkt wurde bei -22°C aus der Reaktionsmischung auskristallisiert, abfiltriert und zweimal mit je 3 mL Hexan gewaschen. Der gelbe, kristalline Feststoff wurde im FV getrocknet. 1.5 Äquivalente THF konnten erst durch Suspendieren der Substanz in Pentan und erneutes Trocknen im FV aus den Kristallen entfernt werden. Die Substanz ist mäßig löslich in Hexan und THF, sehr gut löslich in Toluol. Geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden aus THF-Lösung bei -30°C erhalten.

**Ausbeute:** 498 mg (30%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.29$  (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.40-1.58 (m br, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.63 (br s, 6H,  $\beta$ -Ad), 1.91 (br s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.58 (d,  $^2J_{HP} = 5.3$  Hz, 1H, NH), 6.04 (m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.16-6.28 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.42-7.62 (m, 6H, *m/p*-Ph), 7.90-8.04 (m, 4H, *o*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.8$  (s,  $\gamma$ -Ad), 32.0 (s, CMe<sub>3</sub>), 32.6 (s, CMe<sub>3</sub>), 35.8 (s,  $\delta$ -Ad), 44.6 (d,  $^3J_{CP} = 3.8$  Hz,  $\beta$ -Ad), 54.0 (d,  $^2J_{CP} = 3.0$  Hz,  $\alpha$ -Ad), 80.1 (d,  $^1J_{CP} = 125.2$  Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 111.7 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 15.7$  Hz, CH<sub>Cp</sub>), 111.8 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 17.6$  Hz, CH<sub>Cp</sub>), 116.7 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 16.3$  Hz, CH<sub>Cp</sub>), 128.4 (d,  $^3J_{CP} = 12.3$  Hz, *m*-Ph), 130.2 (d,  $^1J_{CP} = 104.4$  Hz, *ipso*-Ph), 132.0 (d,  $^4J_{CP} = 2.7$  Hz, *p*-Ph), 133.0 (d,  $^2J_{CP} = 10.5$  Hz, *o*-Ph), 142.7 (d,  $^3J_{CP} = 16.9$  Hz, CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 19.0$  ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, d<sup>5</sup>-Pyridin):  $\delta = 19.8$  ppm. **CHN**: C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>NP, MW: 455.61 g/mol. Berechnet: C, 81.72; H, 8.41; N, 3.18. Gefunden: C, 79.42; H, 8.38; N, 3.11. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 455 (50) [M<sup>+</sup>], 440 (100), 335 (15), 424 (14), 306 (23), 278 (8), 185 (6), 135 (6). **IR** (ATR-FT): 3225 (w), 3067 (w), 2900 (w), 1420 (m), 1357 (w), 1304 (w), 1258 (m), 1179 (m), 1111 (s), 1091 (s), 1057 (s), 1011 (s), 933 (w), 862 (w), 781 (s), 747 (m), 721 (s), 689 (s), 670 (m), 590 (s), 516 (s), 464 (m), 414 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.1.7 Synthese von **L9-H** über die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion



300 mg  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  (0.58 mmol) [Darstellung siehe Kapitel 7.2.1] wurden in 10 mL Toluol gelöst und für 3 d bei 100°C erhitzt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand zunächst mit 5 mL Toluol und dann mit 5 mL Pentan gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im FV getrocknet.

##### Charakterisierung des Kaliumsalzes **KL9**:

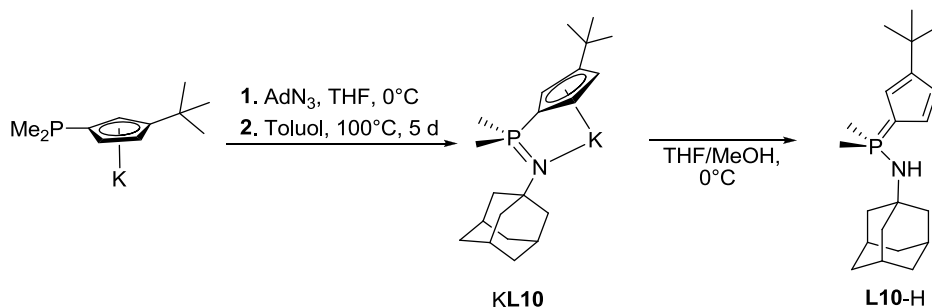
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{d}^5$ -Pyridin):  $\delta = 1.39$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.47 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.88 (br s, 6H,  $\beta$ -Ad), 1.91 (br s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 6.33-6.47 (m, 3H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.37 (br s, 6H,  $m$ -/ $p$ -Ph), 8.23-8.29 (m, 4H,  $o$ -Ph) ppm.  
 $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5$ -Pyridin):  $\delta = -6.5$  ppm.

Das Kaliumsalz wurde in 10 mL THF gelöst und bei 0°C mit 1 mL Methanol versetzt. Anschließend wurde das Eisbad weggenommen und für 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingengt, in 10 mL Hexan aufgeschlämmt und über Celite<sup>®</sup> filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 5$  mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingengt und schließlich im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 177 mg (64%).

Als Reaktionsprodukt wurde **L9-H** in hoher Reinheit erhalten (Charakterisierung siehe 4.1.6).

#### 4.1.8 Darstellung von *P*-(1-Adamantyl)amino-*P*-dimethyl-(3-*tert*-butylcyclopentadienylen)-phosphoran (**L10-H**)



1.00 g  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2)$  (2.78 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL THF gelöst und bei 0°C 592 mg  $\text{AdN}_3$  (3.34 mmol, 1.20 eq) als Feststoff zugegeben, wobei eine gelbe Suspension entstand. Nach wenigen Minuten bildete sich eine gelbfarbene Lösung. Es wurde 16 h bei RT gerührt (Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie:  $\delta = 24.3$  ppm). Das Reaktionsgemisch wurde vollständig eingengt, der



Rückstand wurde in 20 mL Toluol weitgehend gelöst und dann auf 100°C erhitzt. Bereits nach einer Stunde waren deutlich sichtbare Mengen eines weißen Niederschlags ausgefallen. Es wurde 5 d bei 100°C erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch über eine Umkehrfritte filtriert. Der weiße Rückstand wurde mit  $2 \times 10$  mL Toluol gewaschen und anschließend im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Toluol, THF und ACN, dagegen gut löslich in Pyridin.

#### Charakterisierung des Kaliumsalzes:

**Ausbeute:** 0.76 g (66%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 1.41 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.57 (br s, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.77 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 11.4 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.79 (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.98 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 6.33 (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.40 (s, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = -9.8 ppm.

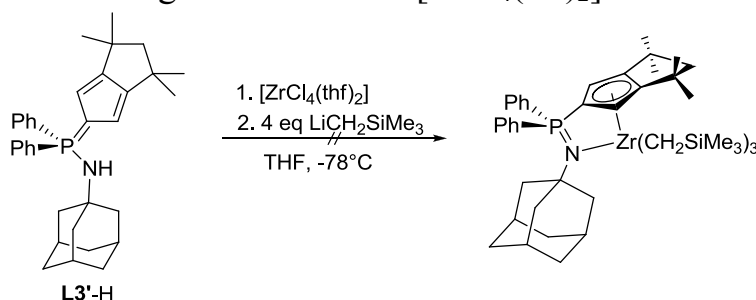
0.76 g des Kaliumsalzes (0.92 mmol) wurden in 13 mL THF suspendiert und bei 0°C 1 mL MeOH (ca. 25 mmol) zugegeben. Dabei löste sich der weiße Niederschlag augenblicklich auf. Die gelbe Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV vollständig entfernt, der gelbe Rückstand in 15 mL Hexan aufgeschlämmt und über Celite® filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 5$  mL Hexan gewaschen. Das hellbraune Filtrat wurde unter Abkühlung durch Verdunstungskälte auf 1/3 des Ausgangsvolumens eingengt, wobei sich ein beigefarbener Feststoff an den Glaswandungen absetzte. Die überstehende Hexan-Phase wurde abdekantiert und der Rückstand wurde im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Toluollösung bei -30°C erhalten.

**Ausbeute:** 220 mg (72%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.22 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.0 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.35-1.41 (br m, 12H,  $\beta/\delta\text{-Ad}$ ), 1.71 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.79 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 6.36-6.38 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 2.05 (br s, 1H,  $\text{NH}$ ), 6.51-6.55 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.72-6.76 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 16.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 70.2 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.0 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 32.7 (s,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.4 Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 33.6 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 36.1 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 45.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 4.2 Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 52.6 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.2 Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 84.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 127.1 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 107.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.3 Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 111.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.1 Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 112.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 16.6 Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 141.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 17.4 Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 19.4 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{NP}$ , MW: 331.48 g/mol. Berechnet: C, 76.09; H, 10.34; N, 4.23. Gefunden: C, 74.12; H, 10.38; N, 4.03. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 331 (31) [ $\text{M}^+$ ], 316 (100), 274 (7), 227 (21), 170 (27), 150 (13), 135 (2), 94 (47). **HR-EI-MS** (70 eV): berechnet: 331.2429, gefunden: 331.2421. **IR** (ATR-FT): 2897 (s), 2846 (m), 1453 (w), 1425 (w), 1356 (w), 1342 (w), 1290 (m), 1206 (m), 1174 (m), 1120 (m), 1092 (s), 1052 (m), 1000 (m), 971 (m), 954 (m), 930 (m), 903 (m), 867 (m), 855 (m), 773 (s), 717 (s), 706 (m), 686 (m), 668 (m), 492 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Synthese von **L10-H** über die klassische STAUDINGER-Reaktion *via* Umsetzung von  $\text{AdN}_3$  mit  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_2$  verläuft unselektiv.

## 4.2 Komplexsynthesen

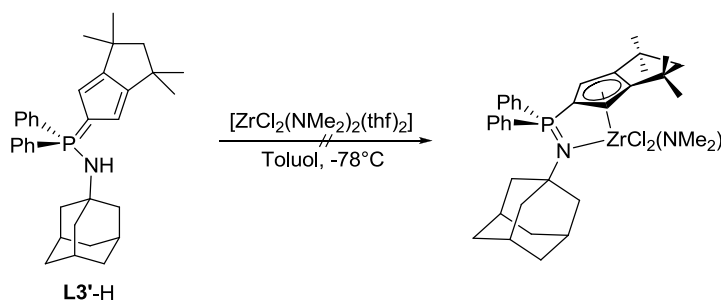
### 4.2.1 Umsetzung von **L3'-H** mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ und $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$



637 mg **L3'-H** (1.28 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden 481 mg  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (1.28 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung indizierte das Auftreten dreier neuer Signale bei  $\delta = 22.4$  (39%), 37.0 (13%), 38.6 (48%) ppm. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und 481 mg  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (5.12 mmol, 4.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt und die Reaktionsmischung anschließend  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 6.3$  (58%), 6.6 (42%) ppm.

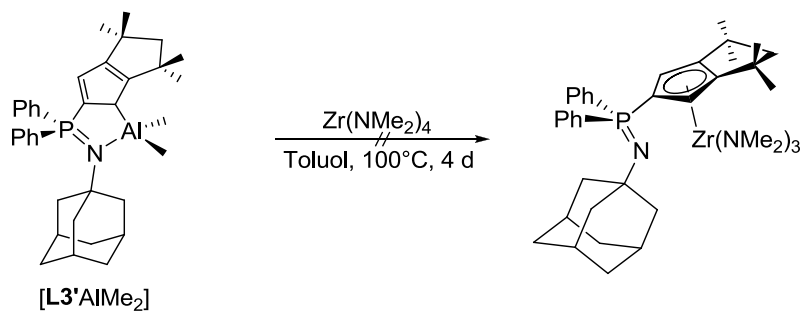
#### 4.2.2 Umsetzung von **L3'-H** mit $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$



500 mg  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  (1.27 mmol, 1.00 eq) wurden in 13 mL Toluol gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  629 mg **L3'-H** (1.27 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Die Lösung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = 4.9$  (16%), 6.6 (52%), 16.3 (32%) ppm.

#### 4.2.3 Versuch der Darstellung von $[\text{L3}'\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ via Transmetallierung



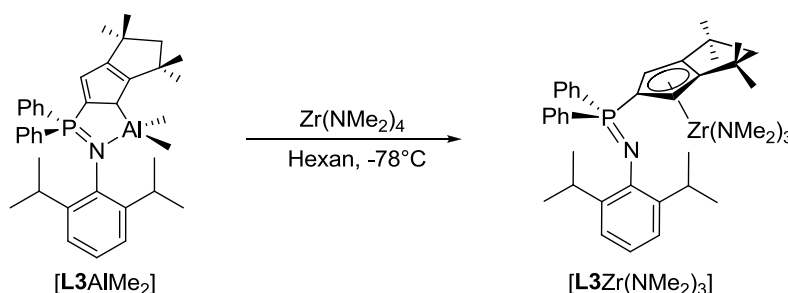
282 mg  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (1.05 mmol, 1.57 eq) wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei RT 387 mg **[L3'AlMe<sub>2</sub>]** (669  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq), gelöst in 10 mL Toluol, zugegeben. Es wurde für 5 d auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = 11.5$  (86%), 17.8 (14%) [Edukt] ppm.

Die Reaktionsmischung wurde komplett eingengt und dann überschüssiges  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  bei  $85^{\circ}\text{C}$  im FV *via* Sublimation entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Pentan aufgeschlämmt und über Nacht bei  $-30^{\circ}\text{C}$  das Niederschlagsvolumen erhöht. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 5$  mL auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühltem Pentan gewaschen. Der gelbbraune Rückstand wurde im FV getrocknet. Die gewünschte Verbindung konnte nicht eindeutig charakterisiert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.41 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.57-1.68 (br m, 6H,  $\beta$ -Ad; überlagert, 12H,  $\text{CMe}_2$ ), 1.80 (br s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$ ), 6.01 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 3.0 Hz, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.00-7.15 (m, 6 H,  $m$ -/ $p$ -Ph), 7.86-7.92 (m, 4 H,  $o$ -Ph) ppm. Das Signal für die  $\text{NMe}_2$ -Gruppe konnte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht direkt detektiert werden. Gemäß HMQC sollte das Signal bei ca. 1.58 ppm erscheinen. In diesen Bereich ist das Spektrum durch ein sehr breites Signal unterlagert.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 30.7 (s,  $\gamma$ -Ad), 33.4 (s,  $\text{CMe}_2$ ), 36.6 (s,  $\delta$ -Ad), 40.0 (s,  $\text{CMe}_2$ ), 44.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.1 Hz,  $\beta$ -Ad), 48.5 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 48.6 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 54.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.7 Hz,  $\alpha$ -Ad), 64.5 (s,  $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$ ), 103.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 13.7 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.1 (überlagert mit Lösungsmittelsignal,  $m$ -Ph), 130.3 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.3 Hz,  $p$ -Ph), 133.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.6 Hz,  $o$ -Ph), 137.8 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 81.0 Hz,  $ipso$ -Ph), 141.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 14.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Das Signal des  $ipso$ - $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atoms ist im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht zu detektieren.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 10.7 (93%), 15.4 (7%) ppm.

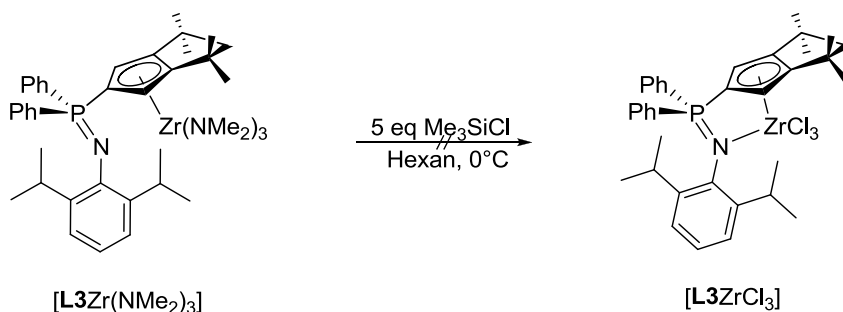
#### 4.2.4 Darstellung von $[\text{L3Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ via Transmetallierung



1.76 g  $[\text{L3AlMe}_2]$  (3.05 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL Hexan aufgeschlämmt und bei  $-78^\circ\text{C}$  940 mg  $\text{Zr(NMe}_2)_4$  (3.52 mmol, 1.15 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde innerhalb von 6 h auf RT erwärmt und anschließend 48 h bei  $55^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf die Hälfte eingengt. Anschließend wurde durch Lagern über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  ein blassgelber Feststoff auskristallisiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde das gewünschte Produkt als blassgelber Feststoff erhalten. Für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle wurden aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 1.41 g (62%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.01 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.39 (br s, 12H,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.18 (br s, 2H,  $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$ ), 2.98 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.71 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.10 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 3.2 Hz, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.93-7.01 (m, 6H,  $m$ -/ $p$ -Ph), 7.01-7.13 (m, 2H,  $m$ -Dip), 7.13 (s br, 1H,  $p$ -Dip), 7.28-7.34 (m, 4H,  $o$ -Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 24.3 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 29.1 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 30.9 (s,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 32.0 (s,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 40.2 (s,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 45.0 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 62.2 (s,  $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$ ), 101.5 (Detektion via HMBC,  $ipso$ - $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 110.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 12.3 Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 122.2 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz,  $p$ -Dip), 123.8 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.6 Hz,  $m$ -Dip), 128.1 (überlagert mit Lösungsmittelsignal,  $m$ -Ph), 131.0 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.8 Hz,  $p$ -Ph), 132.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.3 Hz,  $o$ -Ph), 144.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.6 Hz,  $o$ -Dip), 149.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 12.3 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ). Die Signale der  $ipso$ -Kohlenstoffatome konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht identifiziert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.4 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{PZr}$ , MW: 744.16 g/mol. Berechnet: C, 67.79; H, 8.26; N, 7.53. Gefunden: C, 64.00; H, 8.35; N, 6.79. **EIMS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 521 (29), 506 (48), 478 (3), 346 (12), 331 (15), 187 (10), 176 (14), 162 (8), 86 (11), 57 (48), 44 (100). **IR** (ATR-FT): 2951 (m), 2858 (m), 2813 (m), 2767 (m), 1432 (s), 1350 (w), 1290 (w), 1235 (w), 1184 (w), 1119 (m), 1106 (m), 1062 (m), 1050 (m), 954 (w), 934 (s), 851 (m), 748 (m), 712 (w), 702 (w), 692 (s), 647 (w), 521 (s), 502 (s), 462 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

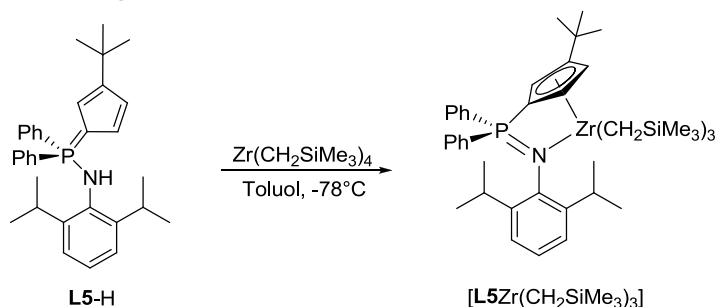
#### 4.2.5 Versuch der Darstellung von $[\mathbf{L3ZrCl_3}]$ via Derivatisierung der Amido-Spezies mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$



160 mg  $[\mathbf{L3Zr(NMe_2)_3}]$  (0.30 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Hexan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  189  $\mu\text{L}$   $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.48 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Es wurde 24 h bei RT gerührt und dann wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Die Substanz ist mäßig löslich in Benzol, aber gut löslich in Pyridin.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = nicht auswertbar.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 26.1 ppm.

#### 4.2.6 Darstellung von $[\mathbf{L5Zr(CH_2SiMe_3)_3}]$

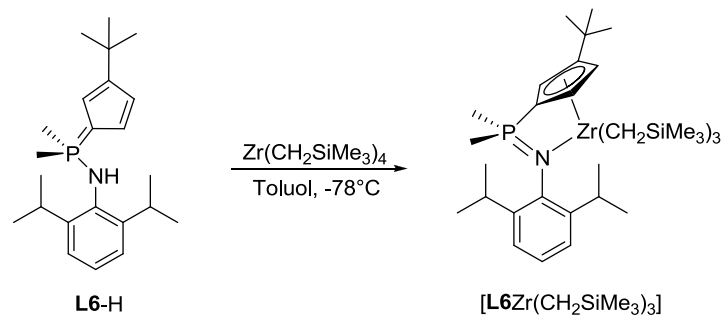


609 mg  $\text{Zr(CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (1.38 mmol, 1.10 eq) wurden in 30 mL Toluol gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. 605 mg  $\text{L5-H}$  (1.26 mmol, 1.00 eq) wurden als Feststoff zugegeben und an den Glaswandungen anhaftende Reste mit zweimal 5 mL Toluol in den Reaktionskolben überführt. Es bildete sich eine hellbraune Suspension. Es wurde über Nacht gerührt und langsam auf RT gebracht, wobei eine dunkelrotbraune Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt. Der rote, pulverige Rückstand wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  aus 15 mL Hexan umkristallisiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der braunrote Feststoff im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 703 mg (67%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.17 (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.34 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7$  Hz, 3H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.80 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 0.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 0.93 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.7$  Hz, 3H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.42 (s, 9H,  $\text{C(CH}_3)_3$ ), 3.56 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.26 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.46-6.75 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ; überlagert, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 6.81-6.87 (m, 2H,  $m\text{-Dip}$ ), 7.09-7.17 (m, 2H,  $p\text{-Ph}$ ), 7.26-7.55 (m, 8H,  $o\text{-}/m\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.9 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 23.5 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 24.1 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 28.8 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 32.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 33.1 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 67.3 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 109.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 112.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 116.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 134.7$  Hz,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ), 116.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 8.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 119.2 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz,  $p\text{-Dip}$ ), 122.8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz,  $m\text{-Dip}$ ), 128.1 (überlagert mit Lösungsmittelsignal,  $m\text{-Ph}$ ), 128.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.7$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 131.3 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz,  $p\text{-Ph}$ ), 131.6 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $p\text{-Ph}$ ), 132.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.2$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 132.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.9$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 133.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 85.6$  Hz,  $\text{ipso-Ph}$ ), 133.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.1$  Hz,  $\text{ipso-Dip}$ ), 135.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 100.5$  Hz,  $\text{ipso-Ph}$ ), 142.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz,  $o\text{-Dip}$ ), 148.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz,

CCMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -13.5 ppm. CHN: C<sub>45</sub>H<sub>72</sub>NPSi<sub>3</sub>Zr, MW: 833.51 g/mol. Berechnet: C, 64.84; H, 8.71; N, 1.68. Gefunden: C, 61.77; H, 8.12; N, 1.73. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 481 (68) [L<sup>+</sup>], 466 (100), 438 (30), 424 (22), 360 (22), 306 (14), 185 (30). IR (ATR-FT): 3054 (w), 2953 (m), 1591 (w), 1433 (m), 1237 (s), 1193 (m), 1107 (m), 996 (w), 939 (m), 891 (m), 835 (s), 819 (s), 746 (s), 695 (s), 674 (s), 639 (m), 608 (m), 518 (s), 463 (w), 405 (w) cm<sup>-1</sup>.

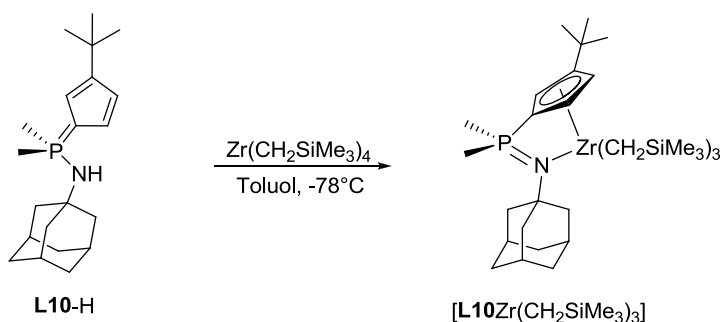
#### 4.2.7 Darstellung von [L6Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]



681 mg Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.55 mmol, 1.11 eq) wurden in 40 mL Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. 497 mg L6-H (1.39 mmol, 1.00 eq) wurden als Feststoff zugegeben, wobei sich eine hellrote Suspension bildete. Es wurde über Nacht gerührt und langsam auf RT gebracht, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt. Der violettfarbene, pulverige Rückstand wurde bei -78°C aus 3.3 mL Hexan umkristallisiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der fliederfarbene Feststoff im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexanlösung bei -30°C erhalten.

**Ausbeute:** 746 mg (76%). <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.27 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>), 0.89 (s, 6H, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 1.15 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 11.9 Hz, 3H, PMeMe), 1.25 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 1.33 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.0 Hz, 3H, PMeMe), 3.51 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 6.43 (m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.53 (m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.60 (m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 7.00-7.07 (m, 1H, *p*-Dip), 7.13-7.18 (m, 2H, *m*-Dip) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.4 (s, SiMe<sub>3</sub>), 17.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 63.3 Hz, PMeMe), 18.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 63.0 Hz, PMeMe), 24.8 (s, MeMeCH), 25.2 (s, MeMeCH), 28.5 (s, CHMeMe), 32.0 (s, CMe<sub>3</sub>), 33.0 (s, CMe<sub>3</sub>), 65.2 (s, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 110.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.4 Hz, CH<sub>Cp</sub>), 110.9 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6 Hz, CH<sub>Cp</sub>), 113.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.5 Hz, CH<sub>Cp</sub>), 121.7 (d, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 4.0 Hz, *p*-Dip), 123.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, *m*-Dip), 143.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, *o*-Dip), 147.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.7 Hz, CCMe<sub>3</sub>) ppm. Die Signale für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>- und das *ipso*-Dip-C-Atom konnten nicht detektiert werden. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5.0 ppm. CHN: C<sub>35</sub>H<sub>68</sub>NPSi<sub>3</sub>Zr, MW: 709.38 g/mol. Berechnet: C, 59.26; H, 9.66; N, 1.97. Gefunden: C, 56.44; H, 9.13; N, 2.18. EI-MS (70 eV): m/z (%) = 357 (4) [L<sup>+</sup>], 342 (100), 177 (39), 162 (10), 107 (14), 91 (9). IR (ATR-FT): 3056 (w), 2954 (m), 2867 (w), 1433 (m), 1362 (w), 1237 (m), 1194 (m), 1110 (w), 1063 (w), 1014 (w), 888 (m), 841 (s), 811 (s), 789 (s), 740 (s), 706 (s), 673 (s), 631 (w), 596 (w), 500 (w), 410 (w) cm<sup>-1</sup>.

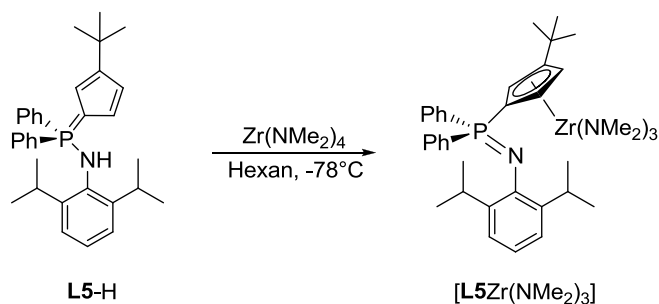
#### 4.2.8 Darstellung von [L10Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]



911 mg  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (2.07 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  685 mg **L10-H** (2.07 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt, der Rückstand in 20 mL Pentan aufgeschlämmt, über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde auf  $\frac{1}{4}$  eingeeengt und bei  $-78^\circ\text{C}$  ein weißer Feststoff auskristallisiert. Dieser wurde abfiltriert und mit 5 mL auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen (der Rückstand wurde NMR-spektroskopisch als Ligand identifiziert). Das rotweinfarbene Filtrat wurde vollständig eingeeengt und im FV getrocknet. Als Rückstand wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten. Die Substanz zersetzt sich in benzolischer Lösung bereits bei  $80^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Stunden vollständig.

**Ausbeute:** 689 mg (49%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.39 (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.75 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.0$  Hz, 3H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 0.83 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.0$  Hz, 3H,  $\text{CHHSiMe}_3$ ), 1.14 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.4$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.14 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.1$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.43 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.56 (br s, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.90 (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.97 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 6.37 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.59 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.64 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.2 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 19.7 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 53.7$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.6 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 32.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 36.5 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 47.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.9$  Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 56.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 59.4 (s,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), 109.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 112.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 119.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurden keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome gefunden (außer für das  $\alpha\text{-Ad-C-Atom}$ ). Sowohl im  $^1\text{H-NMR}$ - als auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind noch signifikante Integralintensitäten für nicht definierte Verunreinigungen zu erkennen.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 8.8 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{NPSi}_3\text{Zr}$ , MW: 683.34 g/mol. Berechnet: C, 58.00; H, 9.74; N, 2.05. Gefunden: 48.77; H, 8.20; N, 1.95. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 227 (4.9), 161 (16.3), 151 (22.0), 133 (28.5), 94 (73.2), 73 (100). **IR** (ATR-FT): 2947 (m), 2902 (m), 2850 (m), 1239 (m), 1146 (w), 1099 (w), 1061 (m), 889 (m), 845 (s), 840 (s), 741 (m), 711 (m), 674 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.9 Darstellung von $[\text{L5Zr}(\text{NMe}_2)_3]$

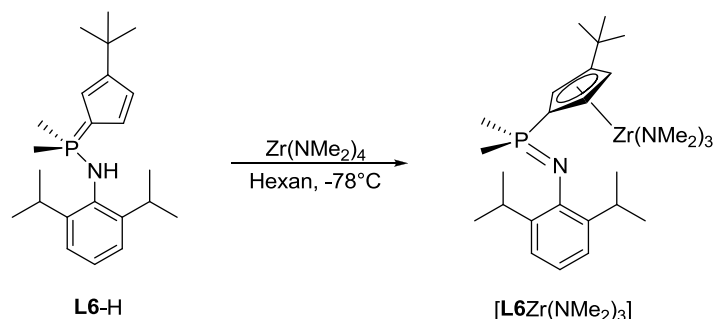


600 mg  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (2.26 mmol, 1.20 eq) wurden in 20 mL Hexan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  907 mg **L5-H** (1.88 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei sich eine gelbe Suspension bildete. Das Lösungsmittelvolumen wurde im FV auf die Hälfte reduziert. Der gelbe Feststoff wurde über eine Umkehrfritte filtriert, der Rückstand mit  $2 \times 7.5$  mL Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 463 mg (35%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.21 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 6H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.22 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.95 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.77 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.19 (br m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.26 (br m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.96 (br m, 3H,  $m\text{-}p\text{-Ph}$ ), 7.01 (m, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 7.07 (br m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ; überlagert 3H,  $m\text{-}p\text{-Ph}$ ), 7.16 (br m, 2H,  $o\text{-Ph}$ ), 7.19 (br m, 2H,  $m\text{-Dip}$ ), 7.59-7.77 (br m, 2H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 23.7 ( $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 24.5 ( $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.9 ( $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 31.6 ( $\text{CMe}_3$ ), 33.3 ( $\text{CMe}_3$ ), 45.4 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 111.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.4 (d,

$^1J_{HP} = 140.4$  Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 116.2 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 9.4$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 117.0 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 14.4$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 120.1 (d,  $^5J_{CP} = 3.7$  Hz, *p*-Dip), 123.2 (d,  $^4J_{CP} = 2.2$  Hz, *m*-Dip), 128.1 (*m*-Ph, überlagert mit Lösungsmittelsignal), 130.7 (s, *p*-Ph), 131.9 (d,  $^2J_{CP} = 8.8$  Hz, *o*-Ph), 132.3 (d,  $^2J_{CP} = 9.8$  Hz, *o*-Ph), 143.1 (d,  $^3J_{CP} = 7.0$  Hz, *o*-Dip), 144.8 (d,  $^2J_{CP} = 1.8$  Hz, *ipso*-Dip), 144.9 (d,  $^3J_{CP} = 11.8$  Hz, CCMe<sub>3</sub>) ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde kein Signal für das *ipso*-Ph-Kohlenstoffatom gefunden.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -11.3$  ppm. CHN: C<sub>39</sub>H<sub>57</sub>N<sub>4</sub>PZr, MW: 704.10 g/mol. Berechnet: C, 66.53; H, 8.16; N, 7.96. Gefunden: C, 67.06; H, 10.54; N, 10.73. EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 347 (2.4), 332 (3.3), 310 (1.6), 285 (3.3), 269 (3.3), 254 (2.4), 227 (30.1), 212 (10.6), 170 (95.9), 150 (54.5), 135 (80.5), 94 (100). IR (ATR-FT): 3053 (w), 2954 (w), 2858 (w), 2813 (w), 2765 (m), 1433 (w), 1357 (w), 1300 (w), 1238 (w), 1194 (w), 1173 (w), 1122 (w), 1107 (w), 1083 (w), 1052 (w), 957 (w), 936 (s), 847 (w), 794 (w), 744 (m), 714 (w), 696 (m), 645 (w), 594 (w), 562 (w), 538 (m), 515 (s), 468 (w), 449 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.2.10 Darstellung von [L6Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]



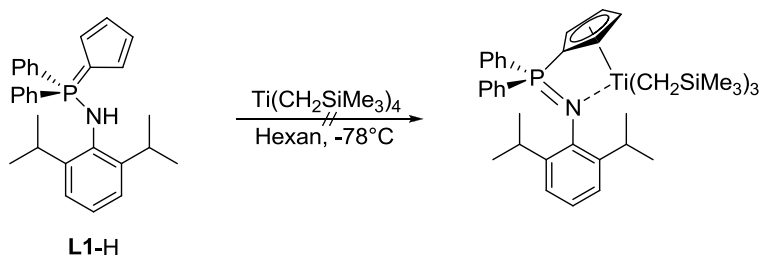
600 mg Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (2.26 mmol, 1.20 eq) wurden in 20 mL Hexan gelöst und bei 0°C 672 mg L6-H (1.88 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei sich eine dunkelrote Suspension bildete. Die Reaktionsmischung wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und der Rückstand mit 10 mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingedunstet und aus dieser Lösung bei -30°C über Nacht ein weißer Feststoff auskristallisiert. Die überstehende flüssige Phase wurde abdekantiert und der weiße Rückstand im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 403 mg (37%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.21$  (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.35 (d,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 1.35 (d, 6H,  $^2J_{HP} = 11.7$  Hz, PMe<sub>2</sub>), 2.90 (s, 18H, NMe<sub>2</sub>), 3.71 (sept,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 6.03 (br m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.35 (br m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.37 (br m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 7.09 (t,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 1H, *p*-Dip), 7.24 (d,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 2H, *m*-Dip) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 18.7$  (d,  $^1J_{HP} = 66.2$  Hz, PMe<sub>2</sub>), 24.4 (Me<sub>2</sub>CH), 28.6 (Me<sub>2</sub>CH), 31.7 (CMe<sub>3</sub>), 33.1 (CMe<sub>3</sub>), 45.0 (s, NMe<sub>2</sub>), 110.9 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 10.6$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 112.3 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 11.9$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 113.0 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 10.5$  Hz, C<sub>Cp</sub>), 115.2 (d,  $^1J_{HP} = 118.1$  Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 119.9 (d,  $^5J_{CP} = 4.0$  Hz, *p*-Dip), 123.1 (d,  $^4J_{CP} = 2.2$  Hz, *m*-Dip), 143.0 (d,  $^3J_{CP} = 7.4$  Hz, *o*-Dip), 144.1 (d,  $^3J_{CP} = 10.1$  Hz, CCMe<sub>3</sub>) ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde kein Signal für das *ipso*-Dip-Kohlenstoffatom gefunden.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -11.5$  ppm. CHN: C<sub>29</sub>H<sub>53</sub>N<sub>4</sub>PZr, MW: 579.96 g/mol. Berechnet: C, 60.06; H, 9.21; N, 9.66. Gefunden: C, 62.56; H, 7.33; N, 7.24. EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 362 (25.4) [L<sup>+</sup>], 342 (100.0), 300.0 (13.1), 176 (41.8), 162 (99.2). IR (ATR-FT): 2958 (m), 2859 (w), 2816 (m), 2761 (m), 1456 (w), 1427 (s), 1356 (w), 1335 (m), 1295 (m), 1278 (m), 1242 (m), 1199 (w), 1138 (w), 1116 (w), 1094 (w), 1084 (w), 1056 (m), 1037 (w), 930 (s), 887 (m), 849 (m), 802 (w), 776 (m), 761 (w), 617 (m), 682 (w), 532 (m), 443 (w), 416 (w) cm<sup>-1</sup>.

## 5 Cyclopentadienylphosphazen-Komplexe des Titans

### 5.1 Versuch der Darstellung über den Weg der Alkaneliminierung und Salzmetathese

#### 5.1.1 Umsetzung von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit **L1-H**



500 mg  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (1.26 mmol, 1.20 eq) wurden in 30 mL Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  447 mg **L1-H** als Feststoff zugegeben. Die gelbfarbene Suspension wurde über Nacht auf RT erwärmt. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigte, dass kein Edukt umgesetzt wurde. Daraufhin wurde für 16 h bei  $65^\circ\text{C}$  erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Hexan):  $\delta = -15.3$  (55%),  $-10.6$  (45%) ppm.

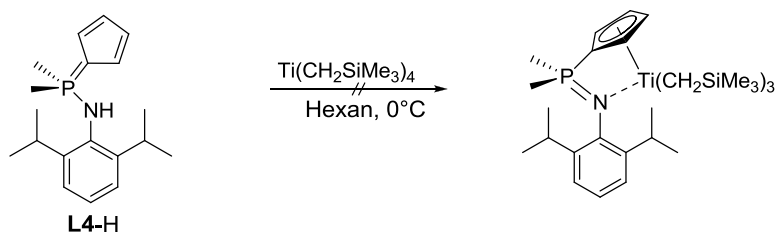
Aufgrund der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der zu den beiden Signalen gehörenden Substanzen gelang keine Aufreinigung.

Statt Hexan wurde in einem weiteren Versuch Toluol als Lösungsmittel verwendet und die Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = -15.0$  (25%),  $-10.2$  (25%),  $26.9$  (50%) [Ligand] ppm.

Aufgrund des unvollständigen Umsatzes wurde daraufhin 5 h bei  $50^\circ\text{C}$  und dann nochmals 3 h bei  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, was gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse keine Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung bewirkte.

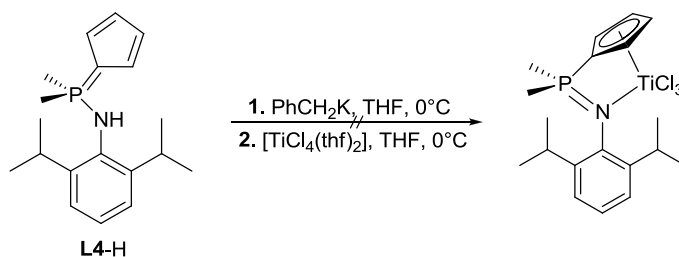
#### 5.1.2 Umsetzung von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit **L4-H**



316 mg  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  ( $789 \mu\text{mol}$ , 1.19 eq) wurden in 15 mL Hexan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  200 mg **L4-H** ( $664 \mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Die schwarze Suspension wurde innerhalb von 1 h auf RT gebracht, dann 16 h bei  $65^\circ\text{C}$  erhitzt und schließlich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

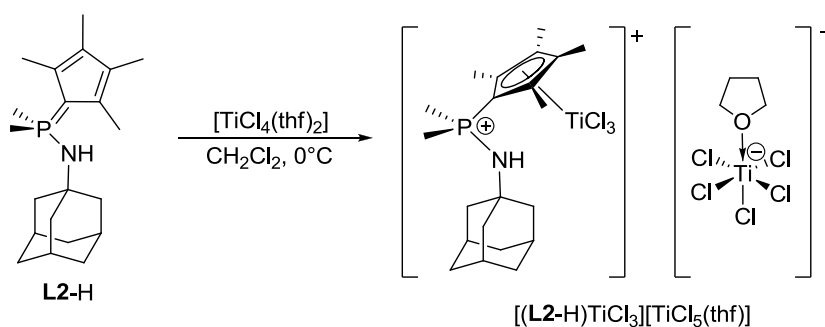
$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Hexan):  $\delta = -15.0$  (10%),  $25.1$  (90%) [Edukt] ppm.



5.1.3 Umsetzung von  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  mit **L4-H**

999 mg **L4-H** (3.31 mmol, 1.00 eq) wurden bei 0°C in 15 mL THF vorgelegt. Zu der kräftig rotbraunen Lösung wurden 432 mg Benzylkalium (3.32 mmol, 1.00 eq) gegeben, welches vollständig in Lösung ging. Nach wenigen Minuten hellte sich das Reaktionsgemisch merklich auf. Es wurde innerhalb von 2.5 h auf RT erwärmt. Daraufhin wurden 0.6 mL des Reaktionsgemischs zur Reaktionskontrolle per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie entnommen. Dieser Reaktionskontrolle nach war ein quantitativer Umsatz zum Kaliumsalz des Liganden erfolgt ( $\delta = -4.8$  ppm). Das Reaktionsgemisch wurde wieder auf 0°C gekühlt und langsam zu einer auf 0°C gekühlten, gelben Suspension von 1.11 g  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  (3.33 mmol, 1.26 eq) in 20 mL THF getropft. Es wurde eine tiefbraune Suspension erhalten, die über Nacht auf RT erwärmt wurde. Die Reaktionskontrolle per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ließ auf eine vollständige Umsetzung zu einem Produktgemisch schließen. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Trockne eingedunstet. Der so erhaltene schwarze Feststoff wurde in 20 mL Toluol suspendiert und über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit 10 mL Dichlormethan gewaschen. Das tiefbraune Filtrat wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 37.0$  (21%), 39.2 (55%) (br), 56.6 (24%) (br) ppm.

5.1.4 Darstellung von  $[(\text{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]$ 

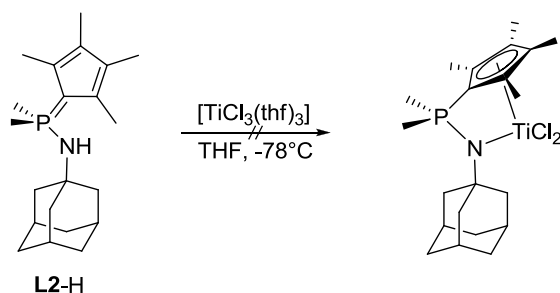
1.01 g  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  (3.02 mmol, 1.00 eq) wurden bei 0°C in ca. 23 mL Dichlormethan vorgelegt. Über 5 min wurde eine Lösung von 1.00 g **L2-H** (3.02 mmol, 1.00 eq) in ca. 23 mL Dichlormethan zugetropft. Es wurde eine orangefarbene Lösung erhalten, die über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt wurde. Anschließend lag eine Suspension vor, in der beide Phasen orangerot gefärbt waren. Es wurde auf die Hälfte des Volumens eingedunstet und über eine Umkehrfritte filtriert. Der abfiltrierte, orangefarbene Feststoff wurde mit 5 mL Dichlormethan und anschließend mit  $2 \times 5$  mL Hexan gewaschen und dann im FV getrocknet. Der Feststoff war kaum löslich in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , mäßig löslich in  $\text{CDCl}_3$  und THF und gut löslich in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei +4°C erhalten.

**Ausbeute:** 0.34 g (14%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 1.62 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.69 (br s, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.80-1.84 (m, 4H, *thf*), 1.92-1.96 (m, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.03 (br s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.41 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.46 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 3.71-3.75 (m, 4H, *thf*), 4.20-4.23 (m, 1H, *NH*) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 33.9 ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 33.5 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{Cl}_8\text{NOPTi}_2$ , MW = 792.94 g/mol. Berechnet: C, 38.35; H, 5.41; N, 1.79. Gefunden: C, 35.70; H, 4.98; N, 1.76. **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 668.3 (4), 390.4 (5), 292.3 (10), 261.8 (7), 134.0 (100). **IR** (Nujol): 3290 (m), 2905 (m), 2853 (w), 1111 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Versuch der Deprotonierung von $[(\text{L2-H})\text{TiCl}_3][\text{TiCl}_5(\text{thf})]$ :

0.34 g des Reaktionsproduktes (0.42 mmol, 1.0 eq) wurden in 30 mL THF vorgelegt. Zu der so erhaltenen orangefarbenen Suspension wurden 62 mg Kaliumhydrid (1.6 mmol, 3.7 eq) gegeben. Es wurde 40 h bei 60°C erhitzt. Die Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie indizierte einen quantitativen Umsatz zu zwei Reaktionsprodukten:  $\delta$  = 27.9 (30%), 46.9 (70%) ppm. Die Isolierung einer der beiden vorliegenden Verbindungen in Reinform gelang nicht.

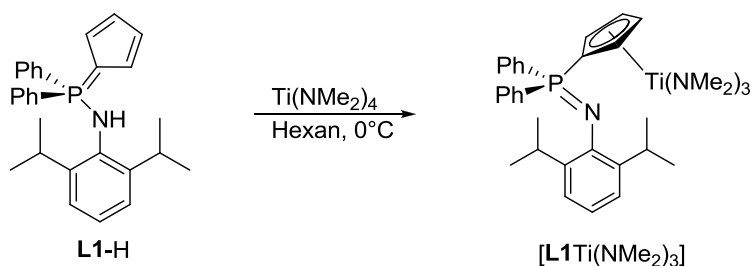
### 5.1.5 Umsetzung von $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$ mit KL2



150 mg hellgrünes  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  (405  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 5 mL THF suspendiert und bei -78°C 150 mg KL2 (406  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq), suspendiert in 5 mL THF, zugegeben. Spontan wurde die Lösung deutlich dunkler. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Dabei hatte sich eine schwarzbraune Suspension gebildet. Die Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie zeigte nur das Auftreten des Ligandsignals.

## 5.2 Umsetzungen mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$

### 5.2.1 Darstellung von $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$

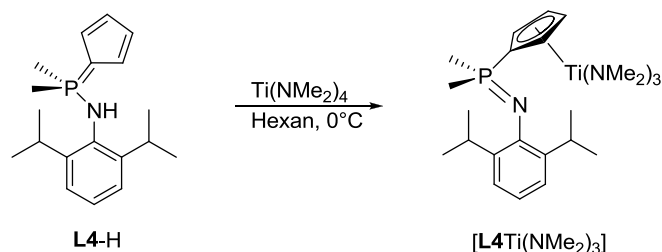


632 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (2.82 mmol, 1.20 eq) wurden bei 0°C in Hexan vorgelegt. Zu der gelben Lösung wurden unter Rühren langsam 1.00 g L1-H (2.35 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die so erhaltene Suspension färbte sich langsam ockergelb, wobei sich die Viskosität merklich erhöhte. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. Dabei hatte sich die Suspension orangegelb gefärbt. Die Suspension wurde auf 0°C gekühlt und dann über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit 2 x 10 mL auf 0°C temperiertem Hexan gewaschen und im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als ein

intensiv gelber Feststoff erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Hexanlösung bei +4°C erhalten.

**Ausbeute:** 843 mg (59%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.28 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 3.05 (s, 18H, NMe<sub>2</sub>), 3.91 (sept,  $^3J_{HH}$  = 6.8 Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 6.12 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.52 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.00 (br m, 2H, *p*-Ph; überlagert, 3H, *m*/*p*-Dip), 7.15-7.21 (m, 4H, *m*-Ph), 7.42-7.48 (m, 4H, *o*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 24.1 (s, Me<sub>2</sub>CH), 29.0 (s, Me<sub>2</sub>CH), 49.9 (s, NMe<sub>2</sub>), 112.2 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 12.7 Hz, C<sub>Cp</sub>), 114.1 (d,  $^1J_{CP}$  = 142.1 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 117.2 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 13.2 Hz, C<sub>Cp</sub>), 119.7 (d,  $^5J_{CP}$  = 3.3 Hz, *p*-Dip), 123.2 (d,  $^4J_{CP}$  = 2.2 Hz, *m*-Dip), 128.0 (überlagert mit Lösungsmittelsignal, *m*-Ph), 130.5 (d,  $^4J_{CP}$  = 2.8 Hz, *p*-Ph), 132.1 (d,  $^2J_{CP}$  = 9.4 Hz, *o*-Ph), 136.0 (d,  $^1J_{CP}$  = 90.8 Hz, *ipso*-Ph), 142.8 (d,  $^3J_{CP}$  = 7.2 Hz, *o*-Dip), 144.8 (s, *ipso*-Dip) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -12.3 ppm. **CHN:** C<sub>35</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>PTi, MW = 604.63 g/mol. Berechnet: C, 69.53; H, 8.17; N, 9.27. Gefunden: C, 61.70; H, 6.60; N, 5.06. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 425 (100) [L<sup>+</sup>], 410 (73), 382 (82), 360 (32), 250 (59), 185 (63), 176 (58). **IR** (Nujol): 2901 (m), 2851 (w), 1105 (m), 544 (m) cm<sup>-1</sup>.

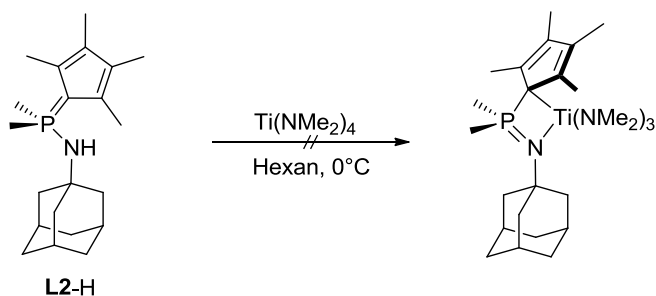
### 5.2.2 Darstellung von [L4Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]



Eine Lösung von 236 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (1.05 mmol, 1.20 eq) in 10 mL Hexan wurde auf 0°C abgekühlt und 265 mg **L4-H** (879  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) portionsweise als Feststoff zugegeben. Es kam spontan zur Absetzung eines voluminösen, gelben Niederschlags, sodass zusätzlich 5 mL Hexan zugegeben werden mussten, um das Rühren der Suspension aufrechtzuerhalten. Innerhalb von 5 h wurde auf RT erwärmt. Dann wurde auf die Hälfte eingeeengt, die Suspension wurde auf 0°C gekühlt und schließlich über eine Umkehrfritte filtriert. Der gelbfarbene Niederschlag wurde mit  $2 \times 5$  mL auf 0°C temperiertem Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Hexanlösung bei +4°C erhalten.

**Ausbeute:** 368 mg (87%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.28 (d,  $^2J_{HP}$  = 12.0 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 1.34 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 3.07 (s, 18H, NMe<sub>2</sub>), 3.76 (sept,  $^3J_{HH}$  = 6.3 Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 5.98 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.35 (br m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.13 (t,  $^3J_{HH}$  = 6.6 Hz, 1H, *p*-Dip), 7.25 (dd,  $^3J_{HH}$  = 6.3 Hz, 2H, *m*-Dip) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 18.2 (d,  $^1J_{CP}$  = 68.7 Hz, PMe<sub>2</sub>), 24.4 (s, Me<sub>2</sub>CH), 28.5 (s, Me<sub>2</sub>CH), 49.6 (s, NMe<sub>2</sub>), 112.1 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 12.8 Hz, C<sub>Cp</sub>), 114.5 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 13.6 Hz, C<sub>Cp</sub>), 122.6 (s, *p*-Dip), 123.2 (s, *m*-Dip), 140.3 (s, *o*-Dip) ppm. Das Signal des *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Atoms sowie des *ipso*-Dip-Atoms konnten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. **<sup>31</sup>P-NMR** (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -11.6 ppm. **CHN:** C<sub>25</sub>H<sub>45</sub>N<sub>4</sub>PTi, MW: 480.49 g/mol. Berechnet: C, 62.49; H, 9.44; N, 11.66. Gefunden: C, 59.16; H, 8.81; N, 8.74. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 253 (37.4), 238 (41.5), 210 (41.5), 196 (21.1), 176 (100), 160 (8.9), 134 (4.9), 77 (8.1). **IR** (Nujol): 2961 (s), 2924 (s), 2855 (m), 1460 (w), 1377 (w), 1262 (m), 1092 (m), 1020 (s), 868 (w), 799 (s) cm<sup>-1</sup>.

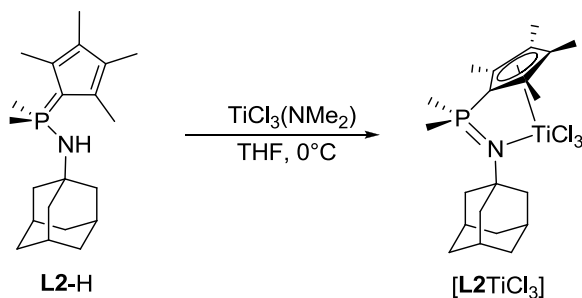
### 5.2.3 Umsetzung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit **L2-H**



Zu einer gelben Lösung von 414 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (1.85 mmol, 1.19 eq) in 10 mL Hexan wurden bei 0°C langsam 513 mg **L2-H** (1.55 mmol, 1.00 eq) gegeben. Es wurde eine Suspension erhalten. Diese wurde 96 h bei RT gerührt. Die Reaktionsanalyse *via*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigte, dass keine Umsetzung des Eduktes stattgefunden hatte. Auch ein Lösungsmittelwechsel auf Toluol, nochmalige Zugabe von 414 mg  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (1.85 mmol, 1.19 eq) und anschließendes 4-stündiges Erhitzen auf 50°C führte zu keiner Umsetzung des Liganden.

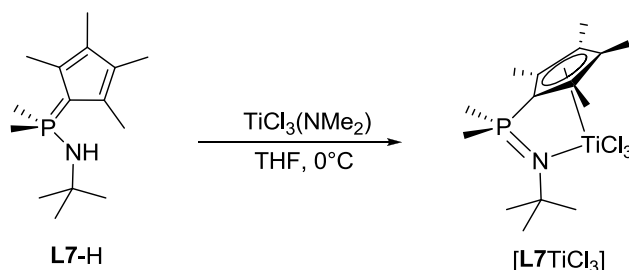
## 5.3 Umsetzungen mit $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$

### 5.3.1 Darstellung von $[\text{L2TiCl}_3]$



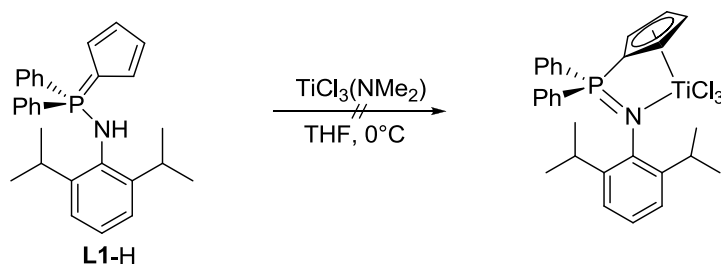
508 mg  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  (2.56 mmol, 1.01 eq) wurden in 15.5 mL THF vorgelegt. Zu der dunkelgrünen Suspension wurden bei 0°C 1.35 g **L2-H** (2.54 mmol, 1.00 eq) als Feststoff gegeben. Dabei entstand eine braune Suspension. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. In diesem Zeitraum erfolgte eine Farbveränderung zu Orange. Es wurde auf -30°C gekühlt und über eine gekühlte Umkehrfritte abfiltriert. Nachdem der Rückstand mit  $2 \times 5$  mL auf 0°C temperiertem THF gewaschen wurde, wurde der orange Feststoff im FV getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus gesättigter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durch Gasphasendiffusion von Hexan erhalten.

**Ausbeute:** 629 mg (51%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.65 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 2.11 (s br, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.18 (br s, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.40 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.43 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.8 Hz,  $\text{Me}_2\text{P}$ ), 2.50 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.1 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 17.7 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 54.2 Hz,  $\text{Me}_2\text{P}$ ), 30.1 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.0 (s,  $\delta$ -Ad), 43.7 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 7.1 Hz,  $\beta$ -Ad), 63.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.2 Hz,  $\alpha$ -Ad), 140.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 141.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 11.7 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Das Signal des *ipso*-C-Atoms ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht zu beobachten.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 15.7 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{NPTi}$ , MW = 483.09 g/mol. Berechnet: C, 52.04; H, 6.86; N, 2.89. Gefunden: C, 51.94; H, 6.92; N, 3.03. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 151 (18.5), 94 (100), 44 (19.5), 36 (31.0). **HR-ESI-MS:** berechnet: 332.2502, gefunden: 332.2500  $[\text{L}+\text{H}^+]$ . **IR** (ATR-FT): 3016 (w), 2985 (w), 2413 (m), 2878 (w), 2848 (w), 2497 (w), 1450 (w), 1420 (w), 1395 (w), 1360 (w), 1344 (w), 1314 (w), 1302 (m), 1292 (m), 1284 (w), 1184 (w), 1125 (m), 1018 (w), 1028 (m), 970 (w), 943 (m), 910 (m), 857 (s), 815 (w), 787 (m), 748 (w), 726 (s), 687 (w), 658 (m), 629 (m), 567 (w), 509 (m), 787 (w), 465 (w), 437 (w), 422 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

5.3.2 Darstellung von [L7TiCl<sub>3</sub>]

500 mg TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>) (2.52 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF suspendiert und bei -78°C 639 mg L7-H (2.52 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Beim Aufwärmen kam es bei -2°C zu einer spontanen Farbänderung der Suspension von Grün nach Orange. Es wurde 16 h gerührt, dann wurde das Lösungsmittelvolumen auf die Hälfte reduziert, die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit 2 × 7 mL THF gewaschen. Der orangefarbene Feststoff wurde im FV getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -30°C erhalten.

**Ausbeute:** 582 mg (57%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.47 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 2.27 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.7 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.28 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.48 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 14.0 (s, Me<sub>Cp</sub>), 17.9 (s, Me<sub>Cp</sub>), 20.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 54.4 Hz, PMe<sub>2</sub>), 31.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, CMe<sub>3</sub>), 61.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.3 Hz, CMe<sub>3</sub>), 140.0 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.4 Hz, C<sub>Cp</sub>), 141.5 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.6 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm. Das Signal für das *ipso*-C<sub>Cp</sub>-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 17.6 ppm. **CHN:** C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub>NPTi, MW: 406.58 g/mol. Berechnet: C, 44.31; H, 6.69; N, 3.44. Gefunden: C, 43.97; H, 7.21; N, 3.60. **EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 453 (14.6), 350 (6.5), 314 (13.8), 278 (8.1), 238 (19.5), 198 (22.8), 183 (13.8), 120 (100), 105 (52.9), 91 (26.8), 79 (17.9), 58 (35.8). **ESI-MS:** m/z (%) = 975.3 (75), 917.3 (5), 879.3 (5), 865.4 (17), 874.3 (8), 419.2 (7), 270.3 (100). **IR** (ATR-FT): 2963 (w), 2907 (w), 1442 (w), 1411 (w), 1395 (w), 1363 (m), 1291 (w), 1239 (w), 1223 (w), 1188 (m), 1139 (w), 1079 (s), 1037 (w), 946 (s), 913 (m), 869 (w), 843 (s), 773 (m), 757 (s), 737 (m), 685 (w), 648 (w), 569 (w), 549 (m), 504 (s), 409 (w) cm<sup>-1</sup>.

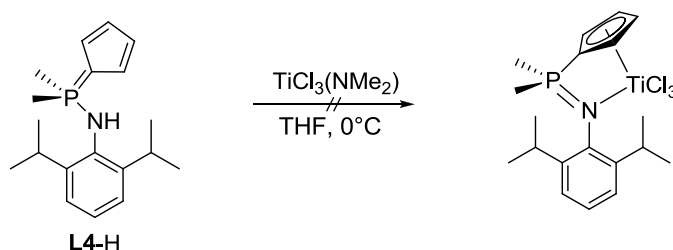
5.3.3 Umsetzung von TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>) mit L1-H

250 mg TiCl<sub>3</sub>(NMe<sub>2</sub>) (1.26 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF suspendiert und bei 0°C 536 mg L1-H (1.26 mmol, 1.00 eq), gelöst in 10 mL THF, zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei sich eine schwarze Suspension bildete. Gemäß der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Analyse hatte sich ein neues Hauptsignal mit einem Integralanteil von ca. 80% bei δ = 26.5 ppm gebildet. Eine Aufreinigung der Substanz gelang nicht.

Die Reaktion wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen in Toluol als Lösungsmittel wiederholt. Dabei zeigte sich dass die Reaktion in Toluol deutlich unselektiver verläuft und zu einem anderen Hauptprodukt führt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = -22.3$  (22%),  $-18.6$  (56%),  $27.4$  (17%),  $31.5$  (5%) ppm.

#### 5.3.4 Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ mit **L4-H**

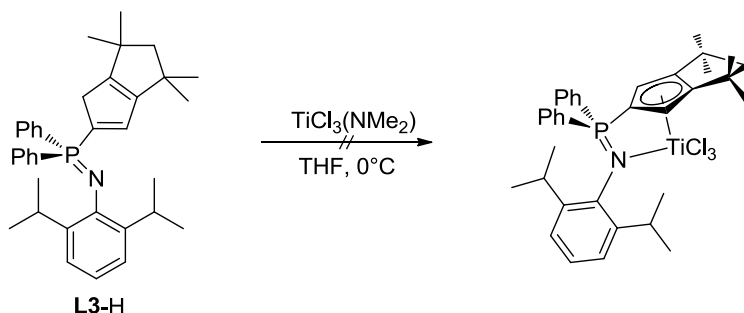


326 mg  $\text{TiCl}_3\text{NMe}_2$  (1.64 mmol, 1.00 eq) wurden bei  $0^\circ\text{C}$  in 10 mL THF vorgelegt. Zu der so erhaltenen grünen Suspension wurden langsam 498 mg **L4-H** (1.65 mmol, 1.01 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt. Nach 48 h Reaktionszeit lag eine braune Suspension vor. Das Reaktionsgemisch wurde vollständig eingeeengt, wobei ein brauner Feststoff erhalten wurde, welcher NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $d^8$ -THF):  $\delta = 25.6$  (89%),  $32.8$  (7%),  $37.1$  (4%) ppm.

Das Hauptprodukt ließ sich durch Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  weiter anreichern. Es gelang allerdings keine Isolierung des Reinstoffs, die ausreichend für eine Auswertung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren war.

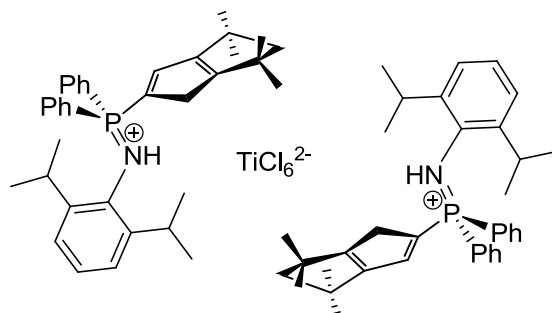
#### 5.3.5 Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ mit **L3-H**



114 mg  $\text{TiCl}_3\text{NMe}_2$  (575  $\mu\text{mol}$ , 1.10 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  300 mg **L3-H** (525  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Die schwarze Suspension wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt ( $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle:  $-14.9$  (50%, Ligand),  $23.1$  (50%) ppm). Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt, der Rückstand wurde in 10 mL Chloroform aufgeschlämmt und über eine Umkehrfritte filtriert. Der in der Fritte zurückgebliebene Feststoff wurde im FV getrocknet.

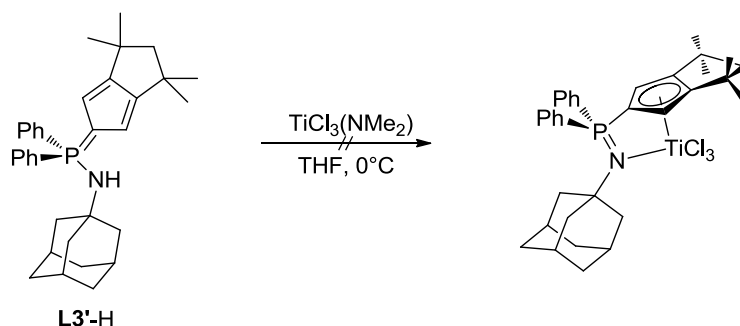
$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.96$  (s, 12H,  $\text{Me}_2\text{C}$ ),  $1.11$  (br s, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ),  $2.05$  (s, 2H,  $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$ ),  $2.91$  (s, 2H,  $\text{CH}_{2(\text{Cp})}$ ),  $3.13$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ),  $6.79$  (d,  $^3J_{\text{HP}} = 9.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ),  $7.02$  (d,  $^3J_{\text{HP}} = 7.6$  Hz, 2H, *m*-Dip),  $7.17$  (t,  $^3J_{\text{HP}} = 7.4$  Hz, 1H, *p*-Dip),  $7.60$  (m, 4H, *m*-Ph),  $7.70$  (m, 2H, *p*-Ph),  $7.87$  (m, 4H, *o*-Ph),  $10.63$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 10.2$  Hz, 1H, NH) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 24.7$  ppm.

wahrscheinliches Produkt:



Die Reaktion wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen in Hexan als Lösungsmittel durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass bei RT keine Reaktion stattfindet.

### 5.3.6 Umsetzung von $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ mit $\text{L3}'\text{-H}$

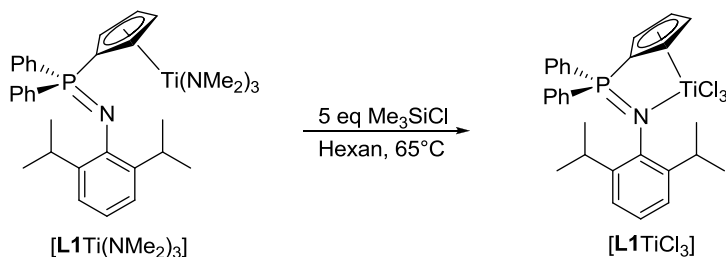


60 mg  $\text{TiCl}_3\text{NMe}_2$  (0.30 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  150 mg  $\text{L3}'\text{-H}$  (303  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei ein gelber Feststoff und eine beigefarbene flüssige Phase entstand. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert, der Rückstand wurde mit 5 mL THF gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; Filtrat): nur Ligand.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; Rückstand):  $\delta = 5.8$  (80%), 21.0 (8%), 23.0 (8%), 36.0 (4%) ppm.

## 5.4 Derivatisierung der Amido-CpPN-Titan-Komplexe zu den entsprechenden Chlorido-Komplexen

### 5.4.1 Darstellung von $[\text{L1TiCl}_3]$

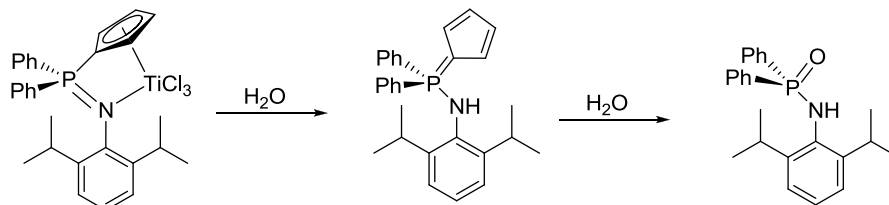


350 mg  $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  (579  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 15 mL Hexan suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  370  $\mu\text{L}$   $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (2.90 mmol, 5.01 eq) hinzugegeben. Es wurde innerhalb von einer Stunde auf RT erwärmt und dann für 16 h bei  $65^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im FV wurde der Feststoff in

15 mL Pentan aufgenommen, über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Die Substanz ist schwerlöslich in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in THF und chlorierten Lösungsmitteln, aber gut löslich in Pyridin und DMSO.

**Ausbeute:** 289 mg (86%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 0.90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.68 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.75 (m, 2H,  $H_{\text{CP}}$ ), 6.90 (m, 2H,  $H_{\text{CP}}$ ), 7.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H, *m*-Dip), 7.27-7.35 (m, 4H, *m*-Ph), 7.48 (m, 1H, *p*-Dip), 7.45-7.50 (m, 2H, *p*-Ph), 7.65-7.72 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 23.6 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 29.0 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 115.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 19.3$  Hz,  $C_{\text{CP}}$ ), 117.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.1$  Hz,  $C_{\text{CP}}$ ), 124.2 (überlagert durch Lösungsmittelsignal, *m*-Dip), 128.2 (s, *p*-Dip), 128.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.1$  Hz, *m*-Ph), 129.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 101.0$  Hz, *ipso*-Ph), 132.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, *p*-Ph), 133.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.4$  Hz, *ipso*-Dip), 133.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz, *o*-Ph), 149.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *o*-Dip) ppm. Das Signal für das *ipso*- $C_{\text{CP}}$ -Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 25.3 ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  = 25.3 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{NPTi}$ , MW = 578.76 g/mol. Berechnet: C, 60.16; H, 5.40; N, 2.42. Gefunden: C, 58.69; H, 6.34; N, 3.17. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 425 (100) ( $\text{L}^+$ ), 410 (73), 382 (80), 360 (38), 250 (59), 185 (71), 162 (82). **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 426.5 (100) [ $\text{L}^+$ ]. **IR** (ATR-FT): 3057 (w), 2965 (w), 2862 (w), 1460 (m), 1435 (m), 1379 (w), 1359 (w), 1342 (w), 1315 (w), 1252 (w), 1179 (w), 1110 (m), 1047 (w), 969 (w), 946 (w), 934 (w), 843 (w), 818 (w), 792 (m), 750 (w), 720 (m), 693 (s), 652 (w), 618 (w), 597 (w), 542 (m), 512 (m), 484 (w), 464 (w), 435 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die gleiche Reaktion wurde mit 3 eq  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in Toluol durchgeführt. Nach 48 h bei  $45^\circ\text{C}$  war das Edukt nur zu 54% zum gewünschten Produkt umgesetzt. Bei Verwendung von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  als Chlorierungsmittel wurde in Toluol nach 16 h Rühren bei RT das Edukt vollständig umgesetzt. Allerdings war die Selektivität der Reaktion etwas vermindert. Das gewünschte Produkt wurde gemäß Integralanteil im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum mit ca. 90%iger Reinheit gewonnen.



Beim Versuch für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten, wurden, durch Gasphasendiffusion von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in eine Toluollösung der Verbindung, Einkristalle erhalten. Die Strukturlösung zeigte allerdings, dass es sich dabei um das Hydrolyseprodukt der Chlorido-Spezies handelte ( $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}(\text{NHDip})$ ).

#### 5.4.2 Darstellung von $[\text{L4TiCl}_3]$



500 mg  $[\text{L4Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  (1.05 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL Hexan suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  665  $\mu\text{L}$   $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (5.26 mmol, 5.00 eq) hinzugegeben. Es wurde innerhalb einer Stunde auf RT erwärmt und dann für 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im FV wurde der Rückstand in



15 mL Pentan aufgeschlämmt. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert, der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in THF und chlorierten Lösungsmitteln, aber gut löslich in Pyridin und DMSO.

**Ausbeute:** 391 mg (82%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.18$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.81 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.9$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 3.80 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.81 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.90 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H,  $m\text{-Dip}$ ), 7.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H,  $p\text{-Dip}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 14.3$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 71.8$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 24.2 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 113.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 18.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 124.4 (s,  $m\text{-Dip}$ ), 128.1 (s,  $p\text{-Dip}$ ), 149.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz,  $o\text{-Dip}$ ) ppm. Die Signale für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom und das *ipso*-Dip-Kohlenstoffatom konnten nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 24.2$  ppm. **CHN:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{NPTi}$ , MW = 454.62 g/mol. Berechnet: C, 50.20; H, 5.99; N, 3.08. Gefunden: C, 50.96; H, 6.45; N, 3.75. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (80), 162 (100), 147 (82). **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 452.5 (71) [ $\text{M}^+$ ], 438.2 (100), 389.0 (48), 288.2 (40). **IR** (ATR-FT): 3058 (w), 2958 (m), 2924 (w), 2866 (w), 1584 (w), 1431 (s), 1344 (m), 1284 (m), 1252 (m), 1204 (w), 1183 (w), 1137 (w), 1102 (w), 1066 (w), 1051 (m), 1029 (w), 956 (m), 922 (m), 887 (w), 863 (w), 842 (m), 827 (s), 802 (m), 758 (s), 721 (w), 695 (m), 635 (w), 539 (w), 457 (w), 444 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Basierend auf dem vorherigem Kenntnisstand über Derivatisierungsreaktionen von CpPN-Amiden mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wurde die Reaktion zunächst in Toluol bei  $55^\circ\text{C}$  (16 h) und in Hexan bei  $55^\circ\text{C}$  (16 h) durchgeführt. Beide Reaktionen verliefen jedoch unselektiv in Bezug auf die Bildung des gewünschten Produkts.

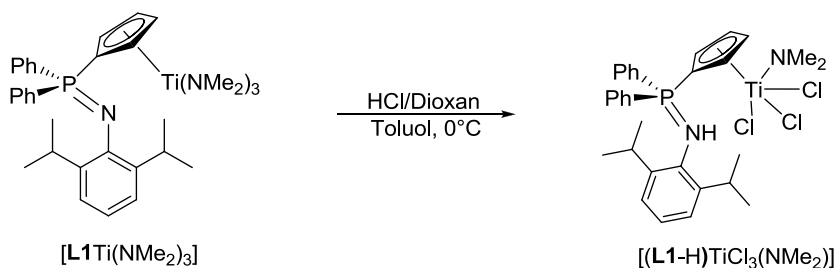
**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ; Toluol,  $55^\circ\text{C}$ , 16 h):  $\delta = 25.8$  (36%), 26.6 (18%), 30.4 (46%) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{d}^6\text{-DMSO}$ ; Hexan,  $55^\circ\text{C}$ , 16 h):  $\delta = 25.4$  (32%), 26.7 (13%), 30.4 (55%) ppm.

Die Reaktion wurde ebenso in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  als Chlorierungsreagenz durchgeführt. Es zeigte sich hierbei, dass zwei verschiedene Hauptprodukte bei dieser Reaktion entstanden.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.2$  (57%), 29.9 (43%) ppm.

### 5.4.3 Darstellung von $[(\text{L1-H})\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)]$

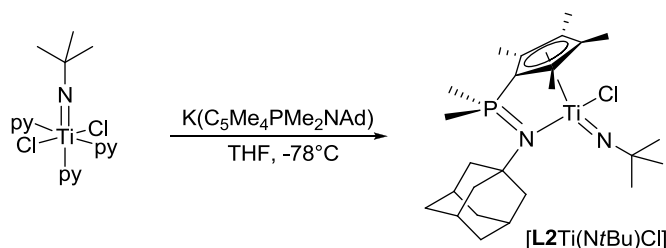


200 mg  $[\text{L1Ti}(\text{NMe}_2)_3]$  (331  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  248  $\mu\text{L}$  einer 4.0 M dioxanischen HCl-Lösung (0.99 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Dabei bildete sich spontan ein gelber Niederschlag. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei eine rote Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt und der Rückstand wurde in 15 mL Pentan aufgeschlämmt. Der Feststoff wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit 5 mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde ein gelber Feststoff erhalten, der gut löslich in Benzol und Chloroform ist.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.82 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 2.56 (s, 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.31 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 5.74 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 6.6 Hz,  $\text{NH}$ ), 6.32 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.44 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.96 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 2H,  $m\text{-Dip}$ ), 7.16 (m, 1H,  $p\text{-Dip}$ ), 7.36 (m, 6H,  $m\text{-}p\text{-Ph}$ ), 7.52 (m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.1 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.6 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 36.2 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 85.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 135.3 Hz,  $ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$ ), 114.1 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 117.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.6 (br s,  $m\text{-Dip}$ ), 127.0 (br s,  $p\text{-Dip}$ ), 128.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 12.5 Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 128.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 74.5 Hz,  $ipso\text{-Ph}$ ), 131.7 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.6 Hz,  $ipso\text{-Dip}$ ), 132.3 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.4 Hz  $p\text{-Ph}$ ), 133.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.3 Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 148.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.8 Hz,  $o\text{-Dip}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.9 ppm.

## 5.5 Darstellung von Imido-CpPN-Titan-Komplexen

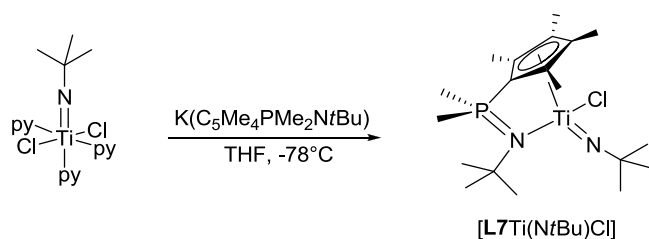
### 5.5.1 Darstellung von $[\text{L2Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$



175 mg  $[\text{Ti}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  (410  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 5 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  150 mg  $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})$  (**KL2**) (406  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Suspension in 5 mL THF zugegeben. Nach Zugabe färbte sich die Suspension etwas dunkler. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei sich eine dunkelrote Lösung bildete ( $^{31}\text{P-NMR}$ -Analyse:  $\delta$  = 10.9 (90%), 30.5 (10%) ppm). Das Lösungsmittel wurde im FV vollständig entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Benzol suspendiert, über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 5$  mL Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde komplett eingengt und der Feststoff in 15 mL Pentan aufgeschlämmt. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert, mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen und der Rückstand im FV getrocknet. Ein von dem Rückstand aufgenommenes  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigte, dass die Reinheit der Zielverbindung nach wie vor bei 90% lag. Eine Aufreinigung der Substanz erfolgte unter hohen Ausbeuteverlusten durch Kristallisation aus gesättigter Hexanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$ .

**Ausbeute:** 58 mg (26%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.13 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.7 Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.21 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.2 Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.32 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.63 (m, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.96 (m, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ; überlagert, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 2.07 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 2.15 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.40 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 13.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.9 Hz,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 43.1 Hz,  $\text{PMeMe}$ ), 21.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 46.5 Hz,  $\text{PMeMe}$ ), 30.7 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 32.9 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 36.6 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 46.4 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 7.8 Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 54.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.6 Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 68.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 118.7 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.3 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 125.0 ( $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Es wurde kein Signal für das  $ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Atom gefunden. Für die Resonanzen der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome bei 118.7 und 125.0 ppm konnten, aufgrund der geringen Signalintensität, keine Kopplungskonstanten bestimmt werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 10.9 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{ClN}_2\text{PTi}$ , MW = 484.91 g/mol. Berechnet: C, 61.92; H, 8.73; N, 5.78. Gefunden: C, 56.92; H, 8.79; N, 5.56. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 238 (3.3), 207 (2.4), 170 (4.1), 151 (12.2), 136 (18.7), 121 (16.3), 105 (19.5), 94 (100), 79 (29.3). **IR** (ATR-FT): 2960 (w), 2905 (m), 2849 (w), 1260 (w), 1237 (m), 1150 (w), 1095 (m), 1036 (m), 1020 (m), 935 (w), 860 (w), 799 (s), 776 (w), 727 (m), 699 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.2 Darstellung von [L7Ti(NtBu)Cl]

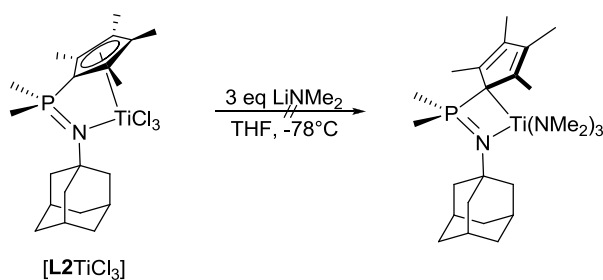


400 mg [Ti(NtBu)Cl<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (937  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei -78°C 301 mg K(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NtBu) (**KL7**) (1.03 mmol, 1.10 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei sich eine grüne Suspension bildete (<sup>31</sup>P-NMR-Analyse:  $\delta$  = 11.6 (90%), 30.8 (10%) ppm). Das Lösungsmittel wurde im FV vollständig entfernt. Der Feststoff wurde in 15 mL Benzol suspendiert, über eine Umkehrfritte filtriert und mit 2  $\times$  5 mL Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt, der Rückstand wurde in 15 mL Pentan aufgeschlämmt, über eine Umkehrfritte filtriert und mit 5  $\times$  20 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt, wobei ein rotbrauner Feststoff erhalten wurde. Es wurde ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung aufgenommen, welches zeigte, dass die Reinheit der Zielverbindung nach wie vor bei 90% lag. Eine Aufreinigung der Substanz erfolgte unter hohen Ausbeuteverlusten durch Kristallisation aus gesättigter Hexanlösung bei -30°C. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexanlösung bei -30°C gewonnen.

**Ausbeute:** 60 mg (14%). <sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.7 Hz, 3H, PMeMe), 1.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12.3 Hz, 3H, PMeMe), 1.30 (s, 9H, Ti=NCMe<sub>3</sub>), 1.38 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.95 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 2.14 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 2.29 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>), 2.39 (s, 3H, Me<sub>Cp</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 12.1 (s, Me<sub>Cp</sub>), 13.5 (d, Me<sub>Cp</sub>), 14.2 (s, Me<sub>Cp</sub>), 15.2 (s, Me<sub>Cp</sub>), 20.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 74.6 Hz, PMeMe), 22.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 74.5 Hz, PMeMe), 32.7 (s, Ti=NCMe<sub>3</sub>), 33.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.0 Hz, CMe<sub>3</sub>), 53.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.6 Hz,  $\alpha$ -Ad), 68.2 (s, Ti=CMe<sub>3</sub>) ppm. Die Signale für die *ipso*-C-Atome konnten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.1 ppm. **CHN:** C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>2</sub>PTi, MW = 406.80 g/mol. Berechnet: C, 56.10; H, 8.92; N, 6.89. Gefunden: C, 53.92; H, 9.01; N, 6.11. **EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 207 (12.2), 120 (33.3), 105 (100), 91 (65.0), 77 (52.0), 58 (45.5), 41 (92.7). **IR** (ATR-FT): 2962 (m), 2912 (w), 1446 (w), 1414 (s), 1305 (s), 1259 (m), 1246 (m), 1203 (s), 1085 (m), 1013 (w), 938n(w), 860 (w), 792 (s), 753 (m), 702 (s), 528 (s), 494 (s) cm<sup>-1</sup>.

## 5.6 Derivatisierungsreaktionen an Chlorido-CpPN-Titan-Komplexen

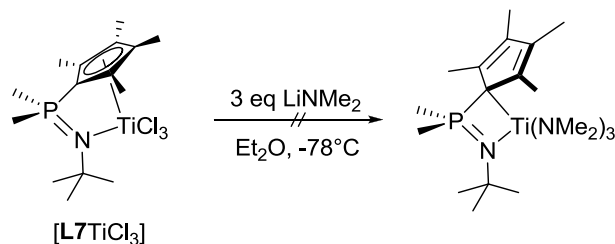
### 5.6.1 Umsetzung von [L2TiCl<sub>3</sub>] mit LiNMe<sub>2</sub>



250 mg  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  ( $516 \mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 15 mL THF suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  79 mg  $\text{LiNMe}_2$  (1.6 mmol, 3.0 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei eine braune Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF): 10 Signale.

### 5.6.2 Umsetzung von $[\mathbf{L7TiCl_3}]$ mit $\text{LiNMe}_2$



250 mg  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  ( $615 \mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 15 mL Diethylether suspendiert. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 94 mg  $\text{LiNMe}_2$  (1.8 mmol, 3.0 eq) als Feststoff zugegeben. Es war ein Farbumschlag von Orange nach Braun zu beobachten. Es wurde auf RT erwärmt und 2 d gerührt. Die Lösungsmittelmenge wurde verdoppelt. Dann wurde die Suspension über Celite<sup>®</sup> filtriert und der Rückstand mit 10 mL Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde zusätzlich über einen Spritzenfilter filtriert und dann im FV eingengt. Es blieb ein dunkelgrüner bis brauner Feststoff zurück.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.2$  (54%), 8.4 (29%), 9.1 (17%) ppm.

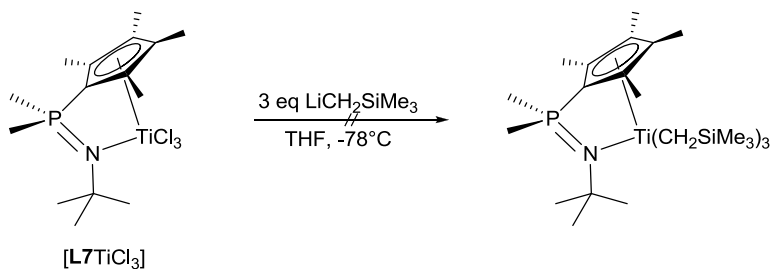
Der Feststoff wurde mit 5 mL Hexan versetzt und 3 d bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Dabei fiel ein grüner Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Benzol, aber gut löslich in DMSO.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{d}^6$ -DMSO):  $\delta = 1.19$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.8$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.24 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.30 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.5$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 2.07-2.22 (m, 12H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 3.19 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^6$ -DMSO):  $\delta = 15.4$  (70%) [gewünschtes Produkt], 19.6 (6%), 21.7 (16%), 25.7 (8%) ppm

Die Reaktion wurde unter den ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen in THF als Lösungsmittel wiederholt, wobei sich eine deutlich niedrigere Selektivität zum gewünschten Reaktionsprodukt zeigte.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.8$  (7%), 6.2 (8%), 8.3 (37%), 15.4 (39%) [gewünschtes Produkt], 16.4 (10%) ppm.

### 5.6.3 Umsetzung von $[\mathbf{L7TiCl_3}]$ mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$



100 mg  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  (246  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL THF suspendiert. Zu der orangeroten Suspension wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  70 mg  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (0.74 mmol, 3.0 eq) als Feststoff zugegeben. Die entstandene Lösung wurde auf RT gebracht und dann 16 h gerührt.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, THF):  $\delta = 0.1$  (7%), 4.0 (6%), 5.4 (3%), 10.5 (18%), 12.1 (16%), 12.3 (21%), 13.4 (4%), 14.3 (4%), 15.2 (15%), 17.2 (5%) ppm.

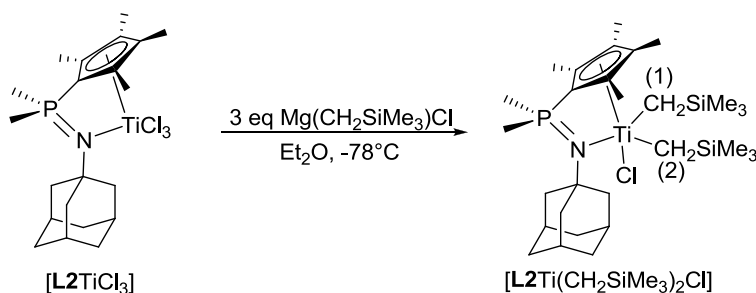
#### 5.6.4 Umsetzung von $[\mathbf{L7TiCl_3}]$ mit $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$

250 mg  $[\mathbf{L7TiCl_3}]$  (615  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL Diethylether suspendiert. Zu der orangeroten Suspension wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  2.9 mL (1.8 mmol, 3.0 eq) einer 0.628 M Lösung von  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  in Diethylether gegeben. Es wurde auf RT gebracht und 2 d gerührt. Dabei fand ein Farbwechsel von Orange nach Gelbbraun statt. Die Lösungsmittelmenge wurde verdoppelt. Dann wurde die Reaktionsmischung über Celite® filtriert und der Rückstand mit 5 mL Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde eingeeengt, wobei ein brauner Feststoff zurückblieb. Der Feststoff wurde in 20 mL Hexan gelöst und für 3 Tage bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Dabei fiel ein grün-brauner Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand im FV getrocknet. Die Verbindung ist schwerlöslich in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und mäßig löslich in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.4$  ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 27.9$  ppm.

Eine sinnvolle Auswertung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums war aufgrund mangelnder Reinheit der Hauptkomponente nicht möglich.

#### 5.6.5 Darstellung von $[\mathbf{L2Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$

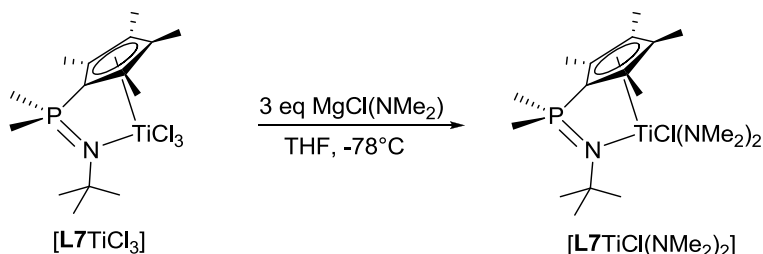


250 mg  $[\mathbf{L2TiCl_3}]$  (207 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Diethylether suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  0.99 mL einer 0.63 M  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$ -Lösung (0.62 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei RT gerührt und dann vollständig eingeeengt. Der Rückstand wurde in 5 mL Hexan aufgeschlämmt und nach einer Absetzphase von etwa 30 min wurde die überstehende Lösung abdekantiert. Der beigefarbene Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist mäßig löslich in Hexan und gut löslich in Benzol.

**Ausbeute:** 81 mg (65%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $d^8$ -Toluol):  $\delta = -0.65$  (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.1$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(1)$ ), 0.06 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.1$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(1)$ ), 0.23 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.29 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.3$  Hz, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(2)$ ), 0.50 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ; überlagert, 1H,  $\text{CHHSiMe}_3(2)$ ), 0.99 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.7$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.13 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.2$  Hz, 3H,  $\text{PMeMe}$ ), 1.63 (s, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.75 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 1.85 (s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.92 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.08 (s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 2.28 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.51 (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $d^8$ -Toluol):  $\delta = 3.5$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.7 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 12.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 13.9 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 16.2 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 20.4 (überlagert mit Lösungsmittelsignal,  $\text{PMeMe}$ ), 22.4 (d,

$^1J_{CP} = 56.1$  Hz, P*MeMe*), 30.8 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.2 (s, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(1)), 36.3 (s, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(2)), 36.7 (s,  $\delta$ -Ad), 46.7 (d,  $^3J_{CP} = 7.8$  Hz,  $\beta$ -Ad), 52.8 (d,  $^2J_{CP} = 5.0$  Hz,  $\alpha$ -Ad), 121.8 (d,  $^{2/3}J = 12.4$  Hz, C<sub>CP</sub>), 121.9 (d,  $^{2/3}J = 12.3$  Hz, C<sub>CP</sub>), 124.0 (d,  $^{2/3}J = 14.1$  Hz, C<sub>CP</sub>), 125.6 (d,  $^{2/3}J = 14.1$  Hz, C<sub>CP</sub>) ppm. Es wurde kein Signal für das *ipso*-C<sub>CP</sub>-Atom gefunden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.4$  ppm.

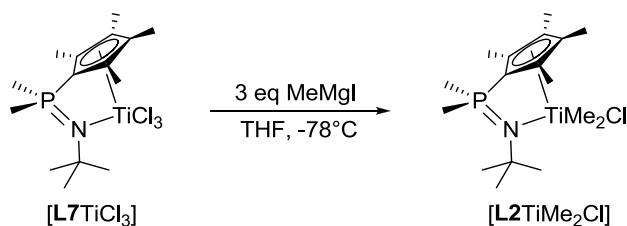
### 5.6.6 Darstellung von [L7TiCl(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



200 mg [L7TiCl<sub>3</sub>] (492  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 15 mL THF suspendiert. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 153 mg MgCl(NMe<sub>2</sub>) (1.48 mmol, 3.00 eq) als Feststoff zugegeben. Die orange Suspension wurde dabei etwas dunkler. Es wurde 17 h gerührt und dabei auf RT erwärmt. Dabei entstand eine rotorangefarbene Lösung. Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Analyse zeigte ein Hauptsignal:  $\delta = 15.3$  (7%), 24.6 (93%) ppm. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingengt und der zurückgebliebene rot-orange Feststoff in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgeschlämmt. Die Suspension wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und der Rückstand wurde mit 2 x 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Das Filtrat wurde eingengt und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 74 mg (36%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.02$  (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.63 (s, 6H, Me<sub>CP</sub>), 1.97 (s, 6H, Me<sub>CP</sub>), 2.49 (d,  $^2J_{HP} = 12.7$  Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.66 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.6$  (s, Me<sub>CP</sub>), 13.9 (s, Me<sub>CP</sub>), 21.4 (d,  $^1J_{CP} = 54.6$  Hz, PMe<sub>2</sub>), 31.9 (d,  $^2J_{CP} = 6.4$  Hz, CMe<sub>3</sub>), 32.7 (d,  $^3J_{CP} = 6.9$  Hz, CMe<sub>3</sub>), 49.0 (s, NMe<sub>2</sub>), 126.9 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 12.3$  Hz, C<sub>CP</sub>), 129.6 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 13.3$  Hz, C<sub>CP</sub>) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*-C<sub>CP</sub>-Kohlenstoffatom gefunden werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 30.0$  ppm.

### 5.6.7 Darstellung von [L7TiMe<sub>2</sub>Cl]



250 mg [L7TiCl<sub>3</sub>] (615  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 20 mL THF suspendiert und die orange Suspension bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.93 mL einer 2 M Lösung von MeMgI (1.9 mmol, 3.0 eq) in Diethylether versetzt. Dabei wurde die Suspension dunkelorange. Die Reaktionsmischung wurde auf RT gebracht und dann 16 h gerührt. Laut Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie erfolgte eine selektive Umsetzung ( $\delta = 11.2$  ppm). Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingengt und der Rückstand wurde in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgeschlämmt. Die Suspension wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert, der Rückstand wurde mit 2 x 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und das gelbbraune Filtrat anschließend im FV eingengt. Der braune Feststoff wurde mit 7 mL Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff im FV getrocknet. Der Feststoff wurde mit 25 mL Diethylether versetzt und über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Die überstehende Lösung wurde vom ausgefallenen Feststoff abdekantiert und der Rückstand im FV getrocknet. Die Substanz wurde in 10 mL THF aufgeschlämmt und nach einer

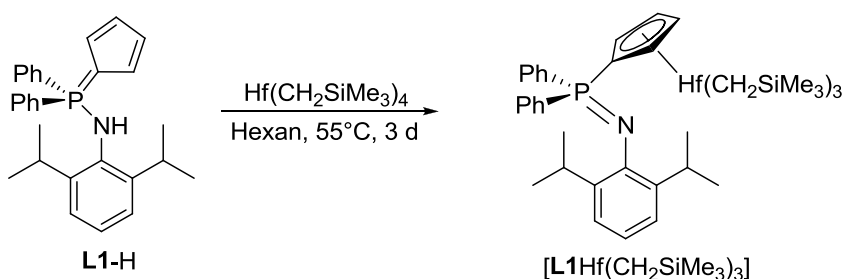
Absetzphase von etwa 30 min wurde die überstehende Lösung abdekantiert. Das Dekantat wurde vollständig eingengt und im FV getrocknet. Die Verbindung ist schwerlöslich in Hexan, Benzol und Et<sub>2</sub>O, aber mäßig bis gut löslich in THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 0.45 (s, 6H, TiMe), 1.50 (9H, CMe<sub>3</sub>), 1.92 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.7 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.05 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.08 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 12.3 (s, Me<sub>Cp</sub>), 15.7 (s, Me<sub>Cp</sub>), 20.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 54.2 Hz, PMe<sub>2</sub>), 33.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.5 Hz, CMe<sub>3</sub>), 66.2 (s, TiMe), ppm. Die Signale für das *ipso*-C<sub>Cp</sub> und das CMe<sub>3</sub>-Kohlenstoffatom konnten nicht detektiert werden. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 9.9 ppm.

## 6 CpPN-Komplexe des Hafniums

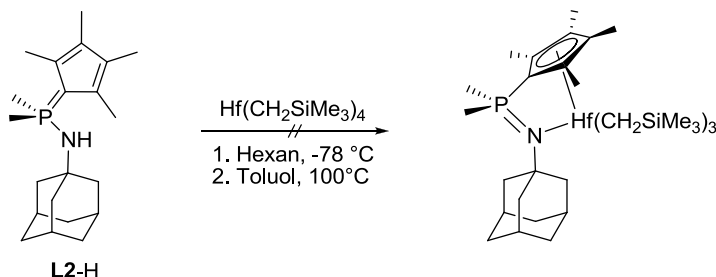
### 6.1 Synthese *via* Alkaneliminierung

#### 6.1.1 Darstellung von [L1Hf(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]



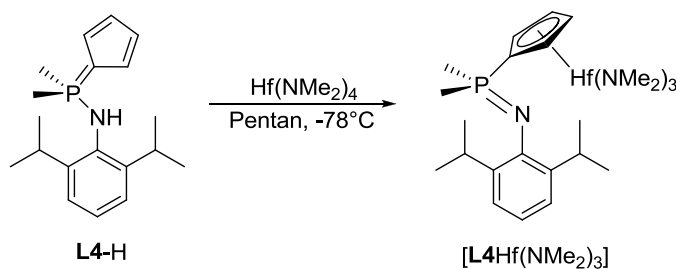
500 mg Hf(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.18 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Hexan gelöst und bei -78°C 744 mg L1-H (1.18 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung für 3 d bei 55°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde vollständig im FV entfernt. Der Feststoff wurde in 15 mL Pentan aufgeschlämmt, die Suspension für 1 h auf -30°C gekühlt, über eine Umkehrfritte filtriert und mit 2 × 10 mL Pentan gewaschen. Der dabei auf der Umkehrfritte zurückgebliebene gelbe Feststoff wurde als nicht umgesetzter Ligand charakterisiert. Das Filtrat wurde auf etwa 10% des Ausgangsvolumens eingengt und bei -30°C über Nacht gelagert. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand mit 2 × 4 mL auf -78°C temperiertem Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 210 mg (21%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.17 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>), 0.29 (s, 6H, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 1.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, Me<sub>2</sub>CH), 3.73 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, Me<sub>2</sub>CH), 6.30 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 6.62 (m, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.00 (m, 6H, *m*/*p*-Ph; überlagert, 1H, *p*-Dip), 7.18 (m, 2H, *m*-Dip), 7.45–7.51 (m, 4H, *o*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.2 (s, SiMe<sub>3</sub>), 24.1 (s, Me<sub>2</sub>CH), 29.2 (s, Me<sub>2</sub>CH), 72.8 (s, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>), 114.1 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, C<sub>Cp</sub>), 116.4 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, C<sub>Cp</sub>), 120.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 132.5 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 120.3 (d, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, *p*-Dip), 123.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.6 Hz, *m*-Dip), 128.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.9 Hz, *m*-Ph), 131.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, *p*-Ph), 132.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.6 Hz, *o*-Ph), 134.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 93.7 Hz, *ipso*-Ph), 142.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.2 Hz, *o*-Dip), 143.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, *ipso*-Dip) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -16.2 ppm. **CHN:** C<sub>41</sub>H<sub>64</sub>NPSi<sub>3</sub>Hf, MW: 864.67 g/mol. Berechnet: C, 56.95; H, 7.46; N, 1.62. Gefunden: C, 53.39; H, 7.18; N, 1.60. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 425 (100), 410 (89.8), 382 (65.0), 360 (34.1), 250 (56.9), 183 (99.2), 176 (95.1). **IR** (Nujol): 2950 (w), 2892 (w), 1432 (m), 1354 (w), 1330 (w), 1298 (w), 1240 (m), 1193 (w), 1107 (w), 1055 (w), 1034 (w), 923 (m), 890 (w), 842 (s), 806 (s), 748 (m), 714 (m), 692 (s), 677 (m), 641 (w), 565 (w), 542 (w), 513 (m), 463 (w), 424 (w) cm<sup>-1</sup>.

6.1.2 Umsetzung von  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  mit **L2-H**

955 mg  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (1.81 mmol, 1.20 eq) wurden in 20 mL Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  500 mg **L2-H** (1.51 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Analyse hatte sich das Edukt nicht umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingengt und der Rückstand wurde in 20 mL Toluol suspendiert. Es wurde 16 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei eine dunkle Lösung entstanden war. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): mehr als 10 Signale.

6.2 Synthese *via* Amineliminierung6.2.1 Darstellung von  $[\text{L4Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ 

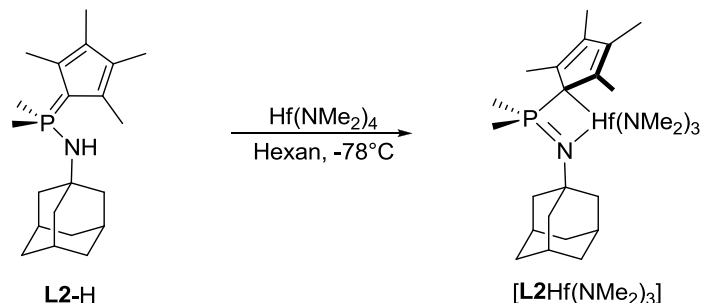
706 mg  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (1.99 mmol, 1.20 eq) wurden in 60 mL Pentan vorgelegt. Zu der Lösung wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  590 mg **L4-H** (1.66 mmol, 1.00 eq) als Feststoff gegeben. Augenblicklich bildete sich eine weiße Suspension. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei eine rosafarbene Lösung entstand. Es wurde auf die Hälfte eingengt und dann wurde die Suspension für 2 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 5$  mL auf  $-30^\circ\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen. Der weiße Rückstand wurde im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 355 mg (35%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.28 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.1 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.35 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 2.96 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.73 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.08 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.42 (br m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.06-7.12 (m, 1H, *p*-Dip), 7.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^5J_{\text{HP}}$  = 1.3 Hz, 2H, *m*-Dip) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 18.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 62.7 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 24.4 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.4 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 44.7 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 113.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 11.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 114.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 11.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 118.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 125.9 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.9 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 4.3 Hz, *p*-Dip), 123.1 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 3.0 Hz, *m*-Dip), 142.8 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 7.4 Hz, *o*-Dip), 144.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 2.9 Hz, *ipso*-Dip) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -11.1 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{PHf}$ , MW: 611.12 g/mol. Berechnet: C, 49.13; H, 7.42; N, 9.17. Gefunden: C, 46.44; H, 6.91; N, 7.80. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 299 (8.1), 221 (4.9), 176 (4.9), 134 (69.1), 124 (16.3), 120 (15.5), 105 (19.5), 93 (26.8), 77 (26.8), 58 (100). **IR** (Nujol): 2955 (w),



2859 (w), 2768 (w), 1436 (m), 1358 (m), 1332 (w), 1298 (w), 1283 (w), 1245 (w), 1200 (w), 1133 (w), 1112 (w), 1070 (w), 1055 (w), 1030 (w), 969 (w), 945 (s), 911 (w), 878 (w), 846 (w), 795 (m), 762 (w), 716 (w), 695 (w), 639 (w), 533 (w), 497 (w), 469 (w), 432 (w), 419 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

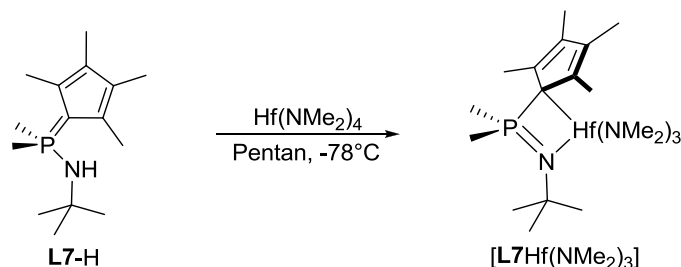
### 6.2.2 Darstellung von $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$



2.00 g  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (5.64 mmol, 1.20 eq) wurden in 30 mL Hexan vorgelegt. Zu der Lösung wurden bei  $0^\circ\text{C}$  1.56 g **L2-H** (4.71 mmol, 1.00 eq) als Feststoff gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT gebracht und dann 16 h gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde auf die Hälfte eingeeengt, über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im FV getrocknet. Für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle wurden aus einer Hexanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 2.01 g (71%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.23 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 11.8 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.62 (br s, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.79 (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 2.01 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 2.22 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 3.10 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 12.0 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.4 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 22.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 48.3 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.7 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 36.8 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 45.0 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 46.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.2 Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 55.6 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.1 Hz,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 76.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 92.3 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 8.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 130.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 11.1 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{HfN}_4\text{P}$ , MW = 641.18 g/mol. Berechnet: C, 50.58; H, 8.02; N, 8.74. Gefunden: C, 49.26; H, 7.77; N, 8.38. **EIMS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 481 (55.3), 466 (100.0), 438 (26.8), 424 (20.3), 360 (20.3), 306 (14.6), 176 (29.3), 162 (35.8). **IR** (ATR-FT): 2902 (m), 2842 (m), 2809 (w), 2761 (w), 1450 (w), 1306 (w), 1295 (w), 1284 (w), 1240 (m), 1133 (s), 1100 (m), 1054 (w), 1033 (m), 967 (w), 943 (w), 933 (w), 903 (w), 853 (m), 777 (w), 721 (m), 648 (w), 623 (w), 518 (m), 482 (w), 436 (w), 411 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.2.3 Darstellung von $[\text{L7Hf}(\text{NMe}_2)_3]$



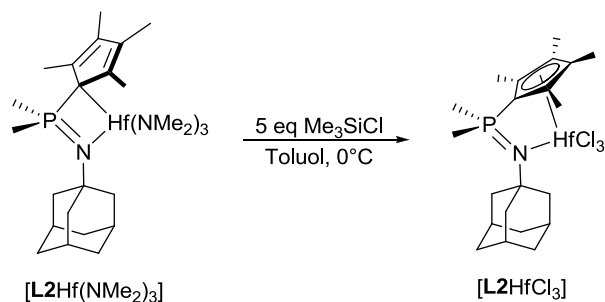
1.00 g  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (2.82 mmol, 1.20 eq) wurden in 30 mL Pentan vorgelegt. Zu der Lösung wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  595 mg **L7-H** (2.35 mmol, 1.00 eq) als Feststoff gegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Die Reaktionsmischung wurde auf die Hälfte eingeeengt und für 2 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 5$  mL auf  $-30^\circ\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen.

Der weiße Rückstand wurde im FV getrocknet. Für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle wurden aus einer Hexanlösung und aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei jeweils  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 715 mg (54%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.19 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 11.7 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.20 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 2.20 (d,  $^4J_{\text{HP}}$  = 1.9 Hz, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.25 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 3.08 (s, 18H,  $\text{NMe}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 11.9 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.3 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 48.4 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 33.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.2 Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 44.8 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 54.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.9 Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 75.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 93.2 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 8.3 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 130.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 13.3 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{HfN}_4\text{P}$ , MW = 563.07 g/mol. Berechnet: C, 44.79; H, 8.02; N, 9.95. Gefunden: C, 42.67; H, 7.93; N, 9.26. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (2.8), 191 (22.7), 151 (15.4), 134 (92.9), 123 (100), 105 (37.0), 93 (31.1), 77 (23.0), 58 (84.8). **IR** (ATR-FT): 2962 (w), 2903 (w), 2838 (w), 2810 (w), 2792 (w), 2762 (w), 2746 (w), 1437 (w), 1360 (w), 1295 (w), 1241 (w), 1194 (w), 1133 (w), 1086 (m), 1054 (w), 1028 (w), 970 (w), 944 (w), 905 (s), 896 (w), 838 (m), 796 (w), 764 (m), 720 (w), 631 (w), 516 (m), 431 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.3 Darstellung von Chlorido-CpPN-Hafnium-Komplexen

### 6.3.1 Darstellung von $[\text{L2HfCl}_3]$



300 mg  $[\text{L2Hf}(\text{NMe}_2)_3]$  (468  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  300  $\mu\text{L}$   $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (2.35 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Es wurde 16 h gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte filtriert, mit  $2 \times 10$  mL Toluol gewaschen und im FV vom Lösungsmittel befreit. Die Zielverbindung wurde aus dem Rückstand mit  $2 \times 15$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Extrakt wurde im FV getrocknet, wobei das gewünschte Produkt als weißer Feststoff erhalten wurde.

**Ausbeute:** 242 mg (82%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.65 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 2.10 (br m, 6H,  $\beta$ -Ad; überlagert, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.20 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 12.8 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.47 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 12.3 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 16.0 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 54.9 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 30.6 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.4 (s,  $\delta$ -Ad), 44.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 7.5 Hz,  $\beta$ -Ad), 59.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.1 Hz,  $\alpha$ -Ad), 86.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 111.0 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 129.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 8.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 132.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.3 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 14.6 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{HfN}_4\text{P}$ , MW = 615.32 g/mol. Berechnet: C, 40.99; H, 5.41; N, 2.28. Gefunden: C, 41.03; H, 5.88; N, 2.25. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 615 (6.5) [ $\text{M}^+$ ], 522 (4.9), 331 (39.7), 329 (17.1), 279 (21.1), 211 (100), 167 (49.6), 149 (60.2), 135 (91.8), 94 (87.8). **IR** (ATR-FT): 2963 (w), 2906 (w), 1259 (m), 1084 (m), 1014 (s), 868 (w), 791 (s), 688 (w), 407 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Für eine Einkristalluntersuchung geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Die Strukturlösung und -verfeinerung zeigte allerdings später, dass bei der Kristallisation selektiv der marginale Anteil der betreffenden Zirkoniumverbindung auskristallisiert war.<sup>[45]</sup> Der

Befund, dass es sich bei den Einkristallen, um die entsprechende Zirkoniumverbindung handelte, wurde durch eine massenspektrometrische Analyse untermauert.

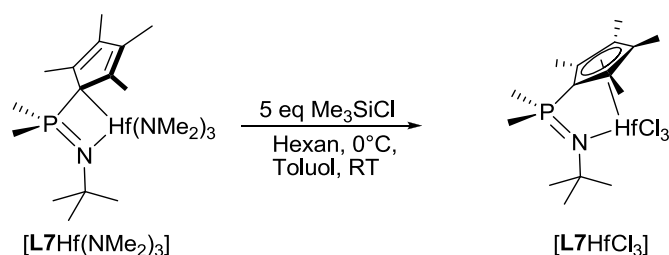
**EI-MS**-Analyse der ausgefallenen Einkristalle (70 eV): 526 (5.7) [ $M^+$  der entsprechenden Zirkoniumverbindung], 434 (3.3), 331 (28.5), 274 (10.6), 211 (10.6), 196 (48.8), 167 (4.1), 154 (21.1), 135 (69.1).

### 6.3.2 Umsetzung von $K(C_5Me_4PMe_2NAd)$ (KL2) mit $HfCl_4$

200 mg  $HfCl_4$  (624  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden bei  $-78^\circ C$  langsam in 20 mL THF gelöst. Es wurde 1 h bei  $-78^\circ C$  gerührt, und dann ebenfalls bei  $-78^\circ C$  langsam 231 mg  $K(C_5Me_4PMe_2NAd)$  (KL2) (625  $\mu$ mol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der zurückbleibende Feststoff in 15 mL  $CH_2Cl_2$  suspendiert. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und das Filtrat wurde im FV vollständig eingengt.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 24.1 (59%), 42.9 (41%) ppm.

### 6.3.3 Darstellung von $[L7HfCl_3]$



715 mg  $Hf(NMe_2)_4$  (1.27 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL Hexan gelöst und bei  $0^\circ C$  812  $\mu$ L  $Me_3SiCl$  (6.35 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. Die weiße Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert, der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , Rückstand):  $\delta$  = 15.9 (47%), 16.5 (6%), 17.0 (47%) ppm.  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz, Pentan, Filtrat): ausschließlich Eduktsignal.

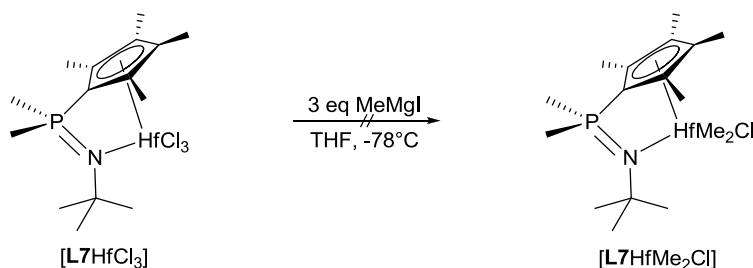
Der weiße Rückstand wurde in 25 mL Toluol suspendiert und erneut 812  $\mu$ L  $Me_3SiCl$  (6.35 mmol, 5.00 eq) zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung komplett eingengt. Der zurückbleibende Feststoff wurde in 20 mL Hexan aufgeschlämmt, über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde das gewünschte Produkt als weißer Feststoff isoliert. Er ist mäßig löslich in  $CH_2Cl_2$  und Pyridin.

**Ausbeute:** 240 mg (35%).  $^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 1.42 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 2.17 (d,  $^2J_{HP}$  = 11.7 Hz, 6H,  $PMe_2$ ), 2.24 (s, 6H,  $Me_{Cp}$ ), 2.47 (s, 6H,  $Me_{Cp}$ ) ppm.  $^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta$  = 1.46 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 2.21 (d,  $^2J_{HP}$  = 12.9 Hz, 6H,  $PMe_2$ ), 2.29 (s, 6H,  $Me_{Cp}$ ), 2.49 (s, 6H,  $Me_{Cp}$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 12.3 (s,  $Me_{Cp}$ ), 15.9 (s,  $Me_{Cp}$ ), 21.2 (d,  $^1J_{CP}$  = 55.3 Hz,  $PMe_2$ ), 32.0 (d,  $^3J_{CP}$  = 7.6 Hz,  $CMe_3$ ), 129.8 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 11.9 Hz,  $C_{Cp}$ ), 132.6 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 12.6 Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm. Für das  $CMe_3$ - sowie das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom konnten keine Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum detektiert werden.  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta$  = 12.2 (s,  $Me_{Cp}$ ), 15.8 (s,  $Me_{Cp}$ ), 20.2 (d,

$^1J_{CP} = 54.2$  Hz,  $Me_2P$ ), 31.9 (d,  $^3J_{CP} = 7.0$  Hz,  $CMe_3$ ), 129.6 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 11.9$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 132.0 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 12.5$  Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm. Für das  $CMe_3$ - sowie das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom konnten keine Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum detektiert werden.  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 14.6$  ppm.  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta = 17.0$  ppm. **CHN**:  $C_{15}H_{27}Cl_3HfNP$ , MW = 537.20 g/mol. Berechnet: C, 33.54; H, 5.07; N, 2.61. Gefunden: C, 33.53; H, 5.37; N, 2.32. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 253 (5.7), 238 (12.2), 167 (8.9), 147 (8.1), 133 (9.8), 120 (29.3), 105 (36.6), 58 (100), 41 (49.6). **IR** (ATR-FT): 2963 (w), 2916 (w), 1365 (w), 1293 (w), 1259 (w), 1191 (w), 1077 (m), 1014 (m), 946 (w), 914 (w), 868 (w), 849 (w), 791 (s), 762 (m), 736 (w), 686 (w), 658 (w), 549 (w), 514 (w), 501 (w)  $cm^{-1}$ .

## 6.4 Derivatisierungsreaktionen an CpPN-Hf-Komplexen

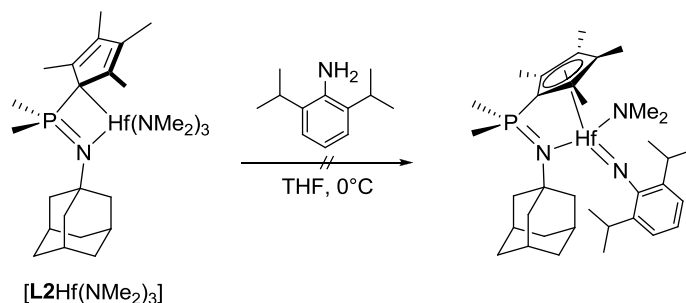
### 6.4.1 Umsetzung von $[L7HfCl_3]$ mit MeMgI



75 mg  $[L7HfCl_3]$  (0.11 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL THF suspendiert. Bei  $-78^\circ C$  wurde die rosafarbene Suspension mit 0.14 mL einer 2.21 M Lösung von MeMgI (0.32 mmol, 3.0 eq) in Diethylether versetzt. Dabei trat eine Trübung auf. Über Nacht wurde auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt und Rückstand anschließend in 10 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der hellgelben klaren Lösung zeigte eine zu 91% selektive Umsetzung ( $\delta = 8.6$  (91%), 14.8 (9%) ppm). Da sich das  $MgCl_2$  offensichtlich vollständig in  $CH_2Cl_2$  gelöst hatte, wurde erneut eingeeengt und der hellbraune Rückstand in 10 mL Diethylether aufgeschlämmt. Die Suspension wurde über Celite® filtriert und das blassgelbe Filtrat im FV eingeeengt.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.2$  (40%), 13.4 (8%), 14.6 (3%), 15.3 (11%), 17.8 (17%), 19.2 (12%), 24.0 (8%), 25.2 (4%) ppm.

### 6.4.2 Umsetzung von $[L2Hf(NMe_2)_3]$ mit 2,6-Diisopropylphenylamin



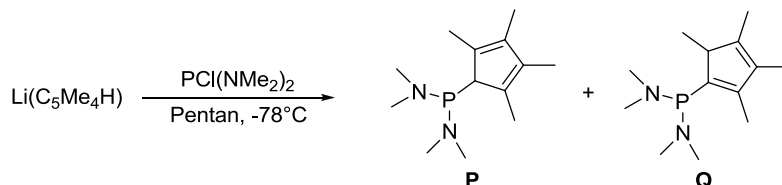
150 mg  $[L2Hf(NMe_2)_3]$  (234  $\mu$ mol, 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst. Bei  $0^\circ C$  wurden zu der blassgelben Lösung 44  $\mu$ L  $DipNH_2$  (0.23 mmol, 1.0 eq) gegeben und dann 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 17 h auf  $60^\circ C$  erhitzt. Aufgrund der Tatsache, dass sich gemäß der Reaktionskontrolle kein Edukt umgesetzt hatte, wurde die Lösung vollständig eingeeengt und der Feststoff in 10 mL Toluol gelöst. Dann wurde für 17 h auf  $100^\circ C$  erhitzt.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = 6.8$  (16%), 11.7 (32%), 16.0 (53%) ppm.

## 7 Chelatisierende Cp-Heteroallylsysteme

### 7.1 Cyclopentadienylphosphine und diverse Metall(phosphanylcyclopentadienide)

#### 7.1.1 Darstellung von $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$



520 mg  $Li(C_5Me_4H)$  (4.06 mmol, 1.13 eq) wurden in 30 mL  $Et_2O/Hexan$  (1:1) suspendiert und bei  $0^\circ C$  553 mg  $PCl(NMe_2)_2$  über ein Septum tropfenweise zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Die gelbe Suspension wurde auf die Hälfte eingeeengt, über Celite® filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 8$  mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Hexanlösung bei  $-30^\circ C$  erhalten.

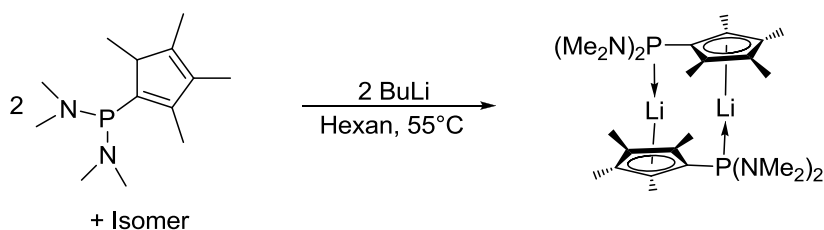
**Ausbeute:** 601 mg (70%).  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $d^8$ -Toluol): **P:**  $\delta = 1.78$  (d,  $^4J_{HP} = 2.4$  Hz, 6H,  $Me_{Cp}$ ), 1.92 (s, 6H,  $Me_{Cp}$ ), 2.59 (d,  $^3J_{HP} = 8.6$  Hz, 12H,  $NMe_2$ ), 3.38 (br s, 1H,  $H_{Cp}$ ) ppm. **Q:**  $\delta = 1.24$  (d,  $^4J_{HH} = 5.4$  Hz, 3H,  $Me_{Cp}$ ), 1.72 (s, 3H,  $Me_{Cp}$ ), 1.82 (s, 3H,  $Me_{Cp}$ ), 1.93 (s, 3H,  $Me_{Cp}$ ), 2.66 (d,  $^3J_{HP} = 9.1$  Hz, 12H,  $NMe_2$ ), 2.86 (m, 1H,  $H_{Cp}$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (100.7 MHz,  $d^8$ -Toluol): **P:**  $\delta = 11.6$  (s,  $Me_{Cp}$ ), 12.6 (s,  $Me_{Cp}$ ), 41.7 (d,  $^2J_{CP} = 16.0$  Hz,  $NMe_2$ ), 57.1 (d,  $^1J_{CP} = 21.1$  Hz,  $ipso-C_{Cp}$ ), 133.7 (d,  $^2J_{CP} = 9.2$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 137.9 (d,  $^3J_{CP} = 5.4$  Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm. **Q:**  $\delta = 10.9$  (s,  $Me_{Cp}$ ), 11.9 (s,  $Me_{Cp}$ ), 13.4 (d,  $^3J_{CP} = 1.4$  Hz,  $Me_{Cp}$ ), 17.2 (d,  $^3J_{CP} = 9.7$  Hz,  $Me_{Cp}$ ), 41.7 (d,  $^2J_{CP} = 15.8$  Hz,  $NMe_2$ ), 42.4 (d,  $^2J_{CP} = 16.2$  Hz,  $NMe_2$ ), 53.4 (d,  $^2J_{CP} = 9.4$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 135.4 (d,  $^3J_{CP} = 2.8$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 140.8 (d,  $^1J_{CP} = 3.0$  Hz,  $ipso-C_{Cp}$ ), 144.5 (d,  $^2J_{CP} = 5.8$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 146.5 (d,  $^3J_{CP} = 17.6$  Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm.  **$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz,  $d^8$ -Toluol): **a:**  $\delta = 100.6$  ppm. **b:**  $\delta = 100.0$  ppm. **CHN:**  $C_{13}H_{25}N_2P$ , MW: 240.32 g/mol. Berechnet: C, 64.97; H, 10.49; N, 11.66. Gefunden: C, 65.00; H, 10.53; N, 11.29. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 240 (8) [ $M^+$ ], 196 (22.0), 153 (7), 119 (100), 105 (4), 76 (31). **HR-EI-MS** (70 eV): Berechnet: 240.17553. Gefunden: 240.1790. **IR** (ATR-FT): 2961 (w), 2912 (w), 2885 (m), 2828 (m), 2781 (w), 1439 (m), 1378 (w), 1257 (m), 1215 (m), 1186 (s), 1135 (w), 1098 (w), 1068 (w), 1054 (w), 953 (s), 800 (w), 764 (w), 661 (s), 632 (m), 504 (s), 452 (m)  $cm^{-1}$ .

#### Untersuchungen zur Isomerisierung:

In zwei NMR-Rohre mit Teflon-Hahn wurden jeweils 30 mg Substanz eingewogen und in  $d^8$ -Toluol gelöst. Die eine Probe wurde bei RT gelagert und in regelmäßigen Abständen NMR-spektroskopisch untersucht; die andere Probe wurde auf  $100^\circ C$  gehalten und nach 24 und 48 h NMR-spektroskopisch analysiert.

Tabelle 2: Isomerisierung von  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$ .

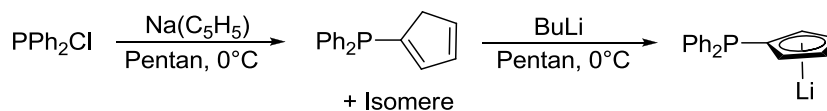
RT			100°C		
Zeit	Isomer P	Isomer Q	Zeit	Isomer P	Isomer Q
1 d	92%	8%	24 h	40%	60%
5 d	74%	26%	48 h	40%	60%
46 d	67%	33%			
87 d	43%	57%			
100 d	43%	57%			

7.1.2 Darstellung von  $Li[C_5Me_4P(NMe_2)_2]$ 

100 mg (416  $\mu$ mol, 1.1 eq)  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$  wurden in 10 mL Hexan gelöst und bei 0°C 296  $\mu$ L einer BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan, 0.47 mmol, 1.1 eq) hinzugegeben. Dabei kam es zur Bildung eines feinen, weißen Niederschlags. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Die hiernach durchgeführte  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigte 5 breite Signale zwischen  $\delta = 95$ -100 ppm. Anschließend wurde 24 h bei 55°C erhitzt. Die überstehende Lösung wurde vom Feststoff abdekantiert und der Rückstand mit  $2 \times 5$  mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde die gewünschte Substanz als gelber Feststoff erhalten.

$^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta = 2.26$  (s, 6H,  $Me_{Cp}$ ), 2.40 (s, 6H,  $Me_{Cp}$ ), 2.84 (d,  $^3J_{HP} = 8.5$  Hz, 12H,  $NMe_2$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (100.7 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta = 12.3$  (s,  $Me_{Cp}$ ), 13.5 (d,  $^3J_{CP} = 4.9$  Hz,  $Me_{Cp}$ ), 41.9 (d,  $^2J_{CP} = 15.9$  Hz,  $NMe_2$ ), 112.9 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 4.5$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 113.9 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 14.6$  Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom gefunden werden.  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta = 109.5$  ppm.

In einem anderen Versuch im NMR-Maßstab wurde bei RT in toluolischer Lösung  $(Me_2N)_2PC_5Me_4H$  mit 1.5 eq BuLi umgesetzt. Die Analyse der Reaktionsmischung *via*  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie zeigte ebenfalls mehrere breite Signale im Bereich von 100 ppm.

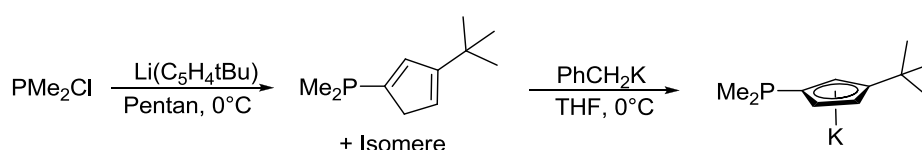
7.1.3 Darstellung von  $Li(C_5H_4PPh_2)$ 

2.00 g  $Na(C_5H_5)$  (22.7 mmol, 1.20 eq) wurden in 40 mL Pentan aufgeschlämmt und bei 0°C 3.68 mL  $PPh_2Cl$  (18.9 mmol, 1.00 eq) zugetropft. Dabei kam es zu einem schwachen Sieden des Lösungsmittels. Es wurde 16 h gerührt, dann 5 mL Ethylenglykol zugegeben und für 15 min ruhig stehen gelassen. Die blassgelbe überstehende Lösung wurde vom Feststoff abdekantiert. Der braune Rückstand wurde mit 20 mL Pentan gewaschen und anschließend die Dekantate vereinigt. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf die Hälfte reduziert. Bei 0°C wurden 9.1 mL einer BuLi-Lösung in Hexan (2.5 M, 22.7 mmol, 1.20 eq) zugetropft, wobei es zu einer stark exothermen Reaktion

kam und sich spontan ein weißer Niederschlag bildete. Die Suspension wurde 16 h gerührt und dann über eine Umkehrfritte filtriert. Der weiße Rückstand wurde mit  $2 \times 20$  mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist löslich in THF, aber schwerlöslich in Benzol.

**Ausbeute:** 3.61 g (70%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\text{d}^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = 6.44$  (br m, 4H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.06–7.18 (m, 6H,  $m\text{-}/p\text{-Ph}$ ), 7.67–7.73 (m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\text{d}^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = 107.4$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.1 (überlagert durch Lösungsmittelsignal,  $m\text{-}/p\text{-Ph}$ ), 127.9 (überlagert durch Lösungsmittelsignal,  $m\text{-}/p\text{-Ph}$ ), 133.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.7$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 145.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz,  $ipso\text{-Ph}$ ) ppm. Es konnte kein Signal für das  $ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Atom gefunden werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\text{d}^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = -18.8$  ppm.

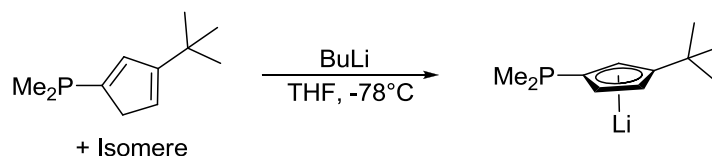
#### 7.1.4 Darstellung von $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PMe}_2)$



3.00 g  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})$  (23.4 mmol, 1.10 eq) wurden in 200 mL Pentan suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  6.41 mL einer toluolischen  $\text{PMe}_2\text{Cl}$ -Lösung (3.32 M, 21.3 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde 16 h gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag gebildet hatte. Die Suspension wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und der Rückstand mit 20 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde bei  $0^\circ\text{C}$  vollständig eingengt, wobei ein gelbes Öl entstanden war. Das gelbe Öl wurde in 150 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  2.78 g  $\text{PhCH}_2\text{K}$  (21.28 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Die rotbraune Suspension wurde 16 h gerührt, wobei erneut ein weißer Feststoff ausfiel. Es wurde vollständig eingengt und der Rückstand wurde in 100 mL Pentan aufgeschlämmt. Die überstehende Lösung wurde von Feststoff abdekantiert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 20$  mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Der weiße Feststoff ist schwerlöslich in Benzol, mäßig löslich in THF aber gut löslich in Pyridin.

**Ausbeute:** 3.88 g (51%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.45$  (br d, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.50 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 6.32 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.50 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.55 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = -64.6$  ppm.

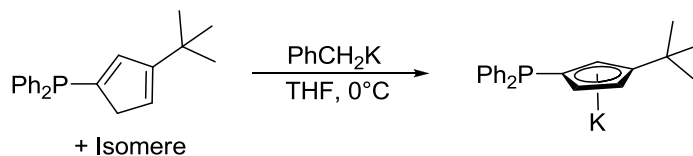
#### 7.1.5 Darstellung von $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2)$



1.07 g  $\text{C}_5\text{H}_4\text{tBuPMe}_2$  (5.85 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  5.5 mL einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan (8.8 mmol, 1.5 eq) langsam zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und anschließend 16 h gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie zeigte ein Signal bei  $-64.6$  ppm. Die Lösung wurde vollständig eingengt und der Rückstand in 15 mL Hexan aufgeschlämmt. Nach Filtration über eine Umkehrfritte wurde der Niederschlag mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 980 mg (95%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.44$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 15.2$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.47 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 6.29 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.45 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = -66.3$  ppm.

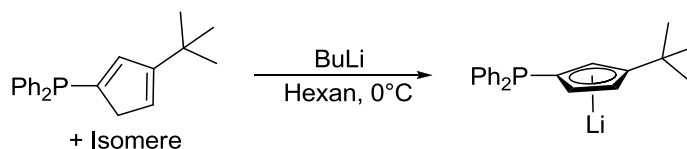
### 7.1.6 Darstellung von $\text{K}(\text{Cp}^t\text{BuPPh}_2)$



350 mg  $\text{C}_5\text{H}_4t\text{BuPPh}_2$  (1.14 mmol, 1.06 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. 140 mg Benzylkalium (1.08 mmol, 1.00 eq) wurden als Feststoff zu der blassgelben Lösung hinzugegeben. Die tiefrote Benzylkaliumlösung wurde bei Kontakt mit der Phosphinlösung sofort entfärbt. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der Rückstand zweimal mit je 5 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknung im FV wurde ein blassgelbes Pulver erhalten. Die Substanz ist sehr gut löslich in THF und Pyridin, aber schwerlöslich in Pentan.

**Ausbeute:** 303 mg (88%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.48$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 6.48 (br s, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.59 (br s, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.68 (br s, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.10-7.26 (m, 6H,  $m$ -/ $p$ -Ph), 7.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 4H,  $o$ -Ph) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 32.8$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 34.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 106.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 110.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 21.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 114.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 25.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.1 (s,  $p$ -Ph), 128.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz,  $m$ -Ph), 133.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.3$  Hz,  $o$ -Ph), 147.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.4$  Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm. Die Signale für die  $ipso\text{-C}_{\text{Ph}}$ -Atome und das  $ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht gefunden werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = -18.5$  ppm.

### 7.1.7 Darstellung von $\text{Li}(\text{Cp}^t\text{BuPPh}_2)$



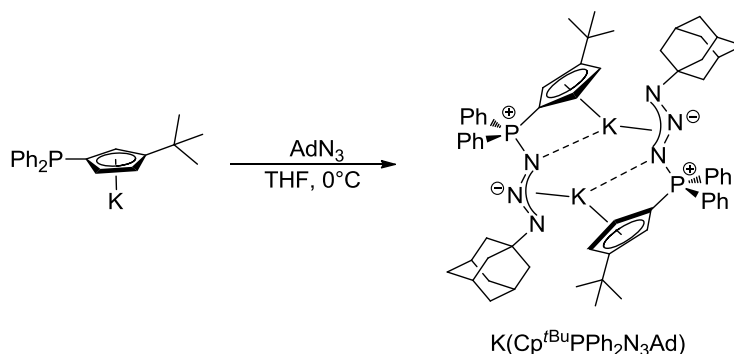
0.22 g  $\text{C}_5\text{H}_4t\text{BuPPh}_2$  (0.72 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Hexan gelöst. Bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 0.23 mL einer 2.5 M Lösung von BuLi in Hexan (0.86 mmol, 1.2 eq) langsam zugetropft. Dabei entstand ein weißer Niederschlag. Die Lösung wurde über Nacht auf RT gebracht. Die überstehende Lösung wurde vom Feststoff abdekantiert, der weiße Rückstand wurde mit 5 mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist sehr gut löslich in THF und Pyridin, aber schwerlöslich in Pentan und Hexan.

**Ausbeute:** 212 mg (95%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 6.57 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.61 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.71 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.16-7.25 (m, 6H,  $o$ -/ $p$ -Ph), 7.85-7.92 (m, 4H,  $m$ -Ph) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 33.0$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 34.3 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 106.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 111.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 28.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 16.1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.3 (s,  $p$ -Ph), 128.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.0$  Hz,  $m$ -Ph), 134.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.2$  Hz,  $o$ -Ph), 146.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.9$  Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm. Die Signale für die  $ipso\text{-C}_{\text{Ph}}$ -Atome und das  $ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht gefunden werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = -18.9$  ppm.



## 7.2 Darstellung von stabilen Cyclopentadienyl-Phosphaziden

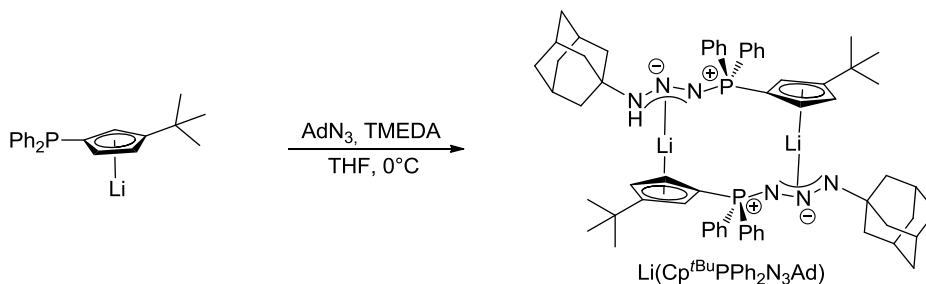
### 7.2.1 Synthese von $K(Cp^{tBu}PPh_2N_3Ad)$



5.21 g  $K(Cp^{tBu}PPh_2)$  (15.1 mmol, 1.00 eq) wurden in 100 mL THF gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. 2.94 g 1-Adamantylazid (16.6 mmol, 1.10 eq) wurden als Feststoff zugegeben. Beim Rühren über Nacht wurde langsam auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der Rückstand mit 50 mL Hexan behandelt und die resultierende Suspension über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit  $3 \times 20$  mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde ein hellbraunes Pulver erhalten. Die Substanz ist schwerlöslich in Hexan und Toluol, aber gut löslich in THF und Pyridin. Für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle wurden bei -30°C aus  $CH_2Cl_2$  erhalten.

**Ausbeute:** 6.34 g (81%).  **$^1H$ -NMR** (300.1 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta$  = 1.45 (s, 9H,  $CMe_3$ ), 1.54-1.72 (br m, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.96 (br s, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.03 (br s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 6.47 (m, 1H,  $H_{Cp}$ ), 6.52 (m, 1H,  $H_{Cp}$ ), 6.57 (m, 1H,  $H_{Cp}$ ), 7.32-7.46 (m, 6H,  $m/p$ -Ph), 8.12-8.21 (m, 4H,  $o$ -Ph) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta$  = 30.6 (s,  $\gamma$ -Ad), 32.9 (s,  $CMe_3$ ), 34.0 (s,  $CMe_3$ ), 37.6 (s,  $\delta$ -Ad), 43.6 (s,  $\beta$ -Ad), 61.0 (s,  $\alpha$ -Ad), 90.4 (d,  $^1J_{CP}$  = 134.4 Hz,  $ipso$ - $C_{Cp}$ ), 110.0 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 16.0 Hz,  $C_{Cp}$ ), 110.3 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 14.7 Hz,  $C_{Cp}$ ), 115.4 (d,  $^{2/3}J_{CP}$  = 14.0 Hz,  $C_{Cp}$ ), 128.4 (d,  $^3J_{CP}$  = 10.8 Hz,  $m$ -Ph), 131.2 (d,  $^4J_{CP}$  = 2.5 Hz,  $p$ -Ph), 134.5 (d,  $^2J_{CP}$  = 8.4 Hz,  $o$ -Ph), 136.0 (d,  $^1J_{CP}$  = 85.6 Hz,  $ipso$ -Ph), 139.9 (d,  $^3J_{CP}$  = 15.5 Hz,  $CCMe_3$ ) ppm.  **$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz,  $d^5$ -Py):  $\delta$  = 18.8 ppm. **CHN:**  $C_{31}H_{37}KN_3P$ , MW: 521.72 g/mol. Berechnet: C, 71.37; H, 7.15; N, 8.05. Gefunden: C, 69.89; H, 7.11; N, 7.59. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 306 (16), 135 (100), 106 (45), 93 (34), 79 (39), 55 (27), 41 (41). **IR** (ATR-FT): 3054 (w), 2901 (m), 2038 (w), 1450 (m), 1343 (w), 1306 (w), 1199 (m), 1109 (s), 1081 (s), 1038 (m), 1009 (m), 888 (w), 788 (s), 693 (s), 608 (m), 547 (s), 526 (s), 507 (s)  $cm^{-1}$ .

### 7.2.2 Synthese von $Li(Cp^{tBu}PPh_2N_3Ad)$



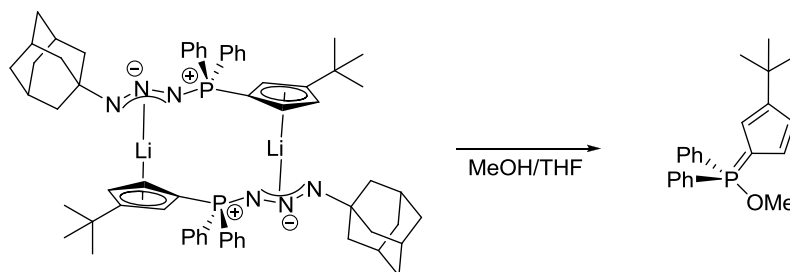
506 mg  $Li(Cp^{tBu}PPh_2)$  (1.62 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. 207 mg TMEDA (1.78 mmol, 1.10 eq) wurden langsam zugetropft. Es wurde eine halbe Stunde bei RT gerührt und erneut auf 0°C gekühlt. 345 mg 1-Adamantylazid (1.95 mmol, 1.20 eq) wurden als Feststoff zugegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 6 h langsam auf RT erwärmt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt, der Rückstand zweimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als blassgelbes Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 530 mg (71%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 1.50 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.51-1.61 (br m, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.78-1.82 (br m, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.94 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 6.53-6.60 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.68 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.24-7.38 (m, 6H,  $m\text{-}p\text{-Ph}$ ), 7.98-8.09 (m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 29.9 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 32.6 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 33.7 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 36.8 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 42.8 (s,  $\beta\text{-Ad}$ ), 60.3 (s,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 86.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 135.0 Hz,  $ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$ ), 109.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 14.8 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 110.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 115.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 15.1 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.9 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 11.1 Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 130.7 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.5 Hz,  $p\text{-Ph}$ ), 133.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 8.8 Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 135.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 86.8 Hz,  $ipso\text{-Ph}$ ), 139.4 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 16.0 Hz,  $\text{CCMe}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 22.1 ppm.

Die Reaktion wurde unter den sonst gleichen Reaktionsbedingungen ohne TMEDA-Zusatz durchgeführt, was in einem unvollständigen Umsatz des Edukts resultierte.

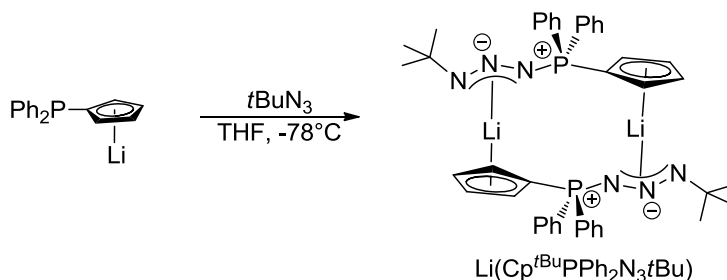
#### Methanolyse von $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$



250 mg  $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  wurden in 10 mL THF gelöst und bei RT 3 mL Methanol zugegeben. Es wurde 2 h gerührt und dann das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 15 mL Hexan aufgeschlämmt. Der beige Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert und dann im FV getrocknet. Danach wurde der Rückstand in 10 mL Benzol aufgeschlämmt und über einen Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wurde im FV getrocknet.

**Ausbeute:** nicht bestimmt.  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.62 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.18 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 12.7 Hz, 3H, OMe), 6.47 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.66 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.47 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.91-7.00 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ; überlagert, 6H,  $m\text{-}p\text{-Ph}$ ), 6.76-7.85 (m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 32.7 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 33.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 51.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.0 Hz, OMe), 111.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 16.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 116.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 19.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 119.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 15.6 Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 128.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 12.7 Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 132.4 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.8 Hz,  $p\text{-Ph}$ ), 133.2 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.1 Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 144.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 18.3 Hz,  $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. Die Signale für die  $ipso\text{-C}_{\text{Ph}}$ -Atome und das  $ipso\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht gefunden werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 46.9 ppm.

### 7.2.3 Synthese von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$



500 mg  $\text{Li}(\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4)$  (1.84 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  220 mg  $t\text{BuN}_3$  (2.21 mmol, 1.20 eq) hinzugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der zurückgebliebene Feststoff in 15 mL Pentan aufgeschlämmt. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 12$  mL Pentan gewaschen. Der weiße Feststoff wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist mäßig löslich in Toluol, aber gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Toluollösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 448 mg (34%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.98 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 6.28 (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.29 (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.31–7.37 (m, 4H, *m*-Ph), 7.46–7.54 (m, 6H, *o*-/*m*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 28.6 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 60.0 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 92.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 138.8 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 110.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 15.6 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 14.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.4 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 11.7 Hz, *m*-Ph), 131.7 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.2 Hz, *p*-Ph), 132.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 90.4 Hz, *ipso*-Ph), 133.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.4 Hz, *o*-Ph) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 22.0 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Li}_2\text{N}_6\text{P}_2$ , MW: 710.68 g/mol. Berechnet: C, 70.98; H, 6.52; N, 11.83. Gefunden: C, 70.44; H, 6.51; N, 10.85. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 710 (4.1) [ $\text{M}^+$ ], 362 (12.2), 321 (13.0), 264 (20.3), 250 (99.2), 183 (100), 173 (59.0). **IR** (ATR-FT): 3055 (w), 2968 (w), 2928 (w), 1588 (w), 1481 (m), 1466 (m), 1433 (m), 1384 (w), 1358 (m), 1346 (m), 1326 (w), 1306 (w), 1251 (w), 1216 (m), 1187 (w), 1110 (m), 1073 (s), 1053 (m), 1031 (s), 997 (m), 882 (m), 833 (w), 777 (w), 751 (s), 730 (m), 718 (m), 692 (s), 640 (m), 620 (m), 599 (m), 537 (m), 516 (m), 503 (m), 469 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Thermolyse von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$

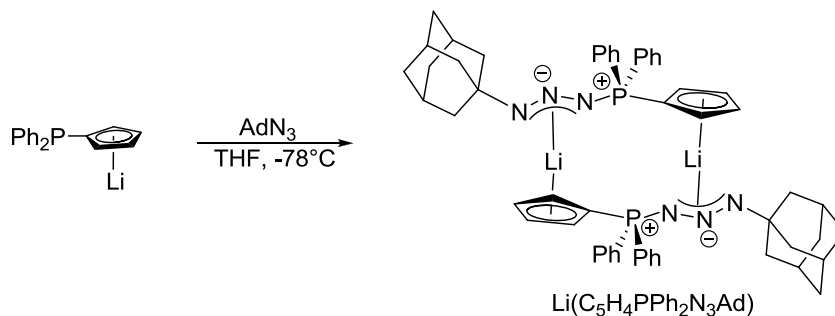
100 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})$  wurden in 10 mL Toluol weitgehend gelöst und zunächst 16 h bei  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Gemäß der  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Analyse lag das Edukt unverändert vor. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung 16 h bei  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, woraufhin eine unselektive Zersetzung stattfand.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz, Toluol):  $\delta$  = -17.0 (12%), 20.8 (6%), 24.7 (14%), 25.6 (68%) [Edukt].

Es wurde für 5 d bei  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, bevor die Reaktionsmischung erneut  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurde.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz, Toluol): 20.8 (31%), 23.5 (5%), 23.6 (7%), 24.2 (7%), 25.1 (49%) [Edukt] ppm.

### 7.2.4 Synthese von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$



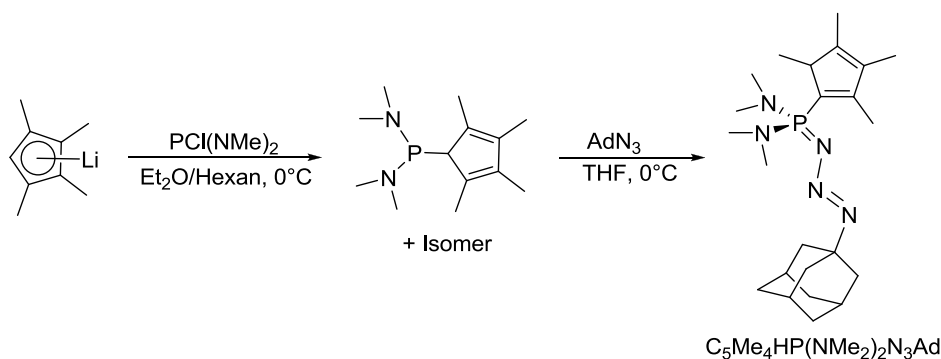
1.00 g  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)$  (3.90 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL THF gelöst. Zu der ockerfarbenen Lösung wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.83 g  $\text{AdN}_3$  (4.7 mmol, 1.2 eq) gegeben. Nach etwa 30 min war eine gelbe Lösung entstanden. Es wurde innerhalb von 17 h auf RT erhitzt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -23.3$  (2%),  $-15.5$  (9%),  $6.4$  (9%),  $22.1$  (78%),  $27.0$  (3%) ppm.

Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand in 25 mL Pentan aufgeschlämmt. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand zweimal mit je 20 mL Pentan gewaschen. Der hellbraune Feststoff wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist schlecht löslich in Benzol und Toluol, mäßig löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF, aber gut löslich in Pyridin.

**Ausbeute:** 862 mg (51%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 1.49$  (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.4$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ),  $1.55$  (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.9$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ),  $1.77$  (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ),  $1.91$  (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ),  $6.77$  (br s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ),  $6.86$  (br s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ),  $7.30$  (br m, 6H,  $m\text{-}p\text{-Ph}$ ),  $8.05$  (br m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 29.9$  (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ),  $36.8$  (s,  $\delta\text{-Ad}$ ),  $42.8$  (s,  $\beta\text{-Ad}$ ),  $60.4$  (s,  $\alpha\text{-Ad}$ ),  $89.7$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 133.7$  Hz,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ),  $112.7$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ),  $115.5$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 15.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ),  $128.0$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ),  $130.9$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.6$  Hz,  $p\text{-Ph}$ ),  $133.9$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.0$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ),  $135.1$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 90.8$  Hz,  $\text{ipso-Ph}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 22.2$  ppm. **CHN:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{LiN}_3\text{P}$ , MW: 433.45 g/mol. Berechnet: C, 74.82; H, 6.74; N, 9.69. Gefunden: C, 73.79; H, 6.89; N, 9.32. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 669 (100), 366 (44.2), 635 (8.4), 250 (5.1), 218 (5.3), 135 (11.0). **IR** (ATR-FT): 2900 (m), 2849 (w), 1447 (m), 1432 (m), 1346 (w), 1213 (m), 1199 (w), 1156 (w), 1111 (s), 1091 (s), 1037 (s), 1022 (s), 898 (m), 872 (w), 960 (m), 915 (w), 742 (s), 726 (m), 691 (s), 663 (w), 639 (w), 593 (m), 571 (s), 557 (s), 526 (s), 506 (m), 472 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.5 Synthese von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$



2.00 g  $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$  (15.14 mmol, 1.10 eq) wurden in 100 mL einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan-Mischung (1:1) suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  2.12 g  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$  (13.8 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt, dann wurde die Reaktionsmischung auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeeengt, über Celite<sup>®</sup> filtriert und der Rückstand mit  $3 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt, der weiße Rückstand in 100 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  2.68 g 1-Adamantylazid (15.14 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der Rückstand wurde in 40 mL Pentan aufgeschlämmt und über eine Umkehrfritte filtriert. Der weiße Rückstand wurde mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen und anschließend im FV getrocknet. Die Substanz ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Toluol, aber schwerlöslich in Pentan.

**Ausbeute:** 2.01 g (41%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.31$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $1.56$  (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $1.64$  (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $1.75$  (br s, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ),  $1.97$  (s, 3H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $2.15$  (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ; überlagert 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ),  $2.45$  (d,  $^3J_{\text{HP}} = 9.3$  Hz, 12H,  $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ ),  $3.41$  (br s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.7$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $12.1$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $14.0$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $15.8$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ),  $30.4$  (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ),  $36.7$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ ),  $37.0$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.3$  Hz,  $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ ),  $37.5$  (s,  $\delta\text{-Ad}$ ),  $43.1$  (s,  $\beta\text{-Ad}$ ),  $53.6$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ),  $60.4$  (s,  $\alpha\text{-Ad}$ ),  $128.9$  (überlagert mit Lösungsmittelsignal,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ),  $134.3$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 17.4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ),  $150.2$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 8.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ),  $155.2$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 8.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Für das  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnte kein Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gefunden werden.  $^{31}\text{P}$ -NMR

(121.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 39.3$  ppm. **CHN**:  $C_{23}H_{40}N_5P$ , MW: 417.57 g/mol. Berechnet: C, 66.16; H, 9.66; N, 16.77. Gefunden: C, 66.22; H, 9.02; N, 16.56. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = nur Fragmente.

#### Versuch der Stickstofffreisetzung:

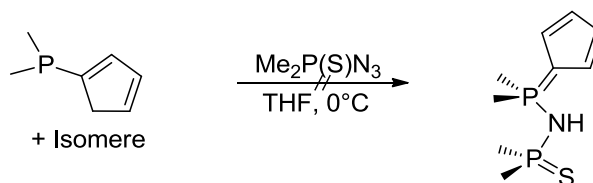
100 mg  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2N_3Ad$  wurden je in 10 mL Toluol bzw. 10 mL THF gelöst und für 16 h auf 100°C (Toluol) bzw. 60°C (THF) erhitzt. Anschließend wurden die Reaktionsmischungen  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = 33.0$  (23%), 36.1 (21%), 40.0 (11%), 46.7 (45%) [Edukt] ppm.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 21.0$  (9%), 32.7 (28%), 34.9 (26%), 36.1 (30%) [Edukt] ppm.

## 7.3 Versuch der Synthese von CpP-Thioaminophosphoran-Liganden

### 7.3.1 Umsetzung von $C_5H_5PMe_2$ mit $PMe_2N_3(S)$

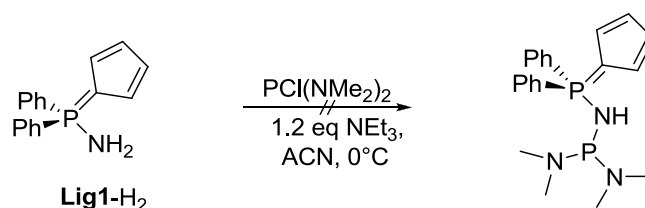


1.26 g  $PMe_2N_3(S)$  (9.32 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei 0°C 1.41 g  $C_5H_5PMe_2$  (11.2 mmol, 1.20 eq), gelöst in 5 mL einer  $Et_2O$ /Pentan-Mischung (1:1), zugegeben. Es kam zu einer spontanen Gelbfärbung sowie starker Gasentwicklung. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $Et_2O$ /Pentan = 1:1):  $\delta = 8$  Signale zwischen 11.3 und 76.1 ppm. 6 Signale liegen als Dubletts vor.

Die Reaktionsmischung wurde für 16 h auf 60°C erhitzt. Die  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigte keine Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Durch Zugabe von 1.5 eq BuLi sollten eventuell vorliegende Tautomere durch Deprotonierung in die gleiche anionische Spezies überführt werden, um das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum gegebenenfalls übersichtlicher zu gestalten. In der  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Analyse zeigten sich jetzt allerdings über 20 Signale mit signifikanter Intensität.

### 7.3.2 Umsetzung von $PCl(NMe_2)_2$ mit $C_5H_4PPh_2NH_2$

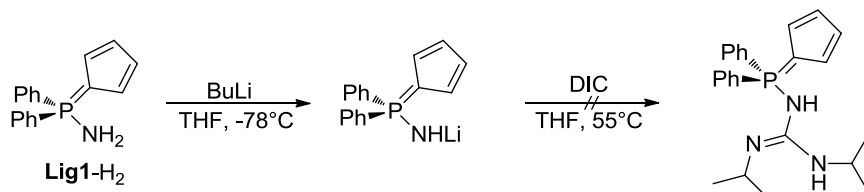


250 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (942  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden in 10 mL ACN gelöst. Bei 0°C wurden zunächst 145 mg  $PCl(NMe_2)_2$  (938  $\mu$ mol, 1.00 eq) und dann 114 mg  $NEt_3$  (1.13 mmol, 1.20 eq) zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, ACN):  $\delta$  = -27.4 (6%), 18.1 (22%), 23.2 (10%), 27.5 (m, 64%) [mehrere Signale überlagert: 27.2 (6%, d,  $J_{\text{PP}}$  = 120.0 Hz), 27.3 (6%, d,  $J_{\text{PP}}$  = 121.9 Hz), 27.3 (25%, d,  $J_{\text{PP}}$  = 58.0 Hz), 27.3 (25%, d,  $J_{\text{PP}}$  = 58.0 Hz)] ppm.

## 7.4 Versuch der Synthese von CpP-Guanidinato-Liganden

### 7.4.1 Umsetzung von DIC mit **Lig1-HLi**



Zu einer Lösung von 200 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (754  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) in 5 mL THF wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.47 mL BuLi (1.6 M in Hexan, 0.75 mmol, 1.0 eq) getropft und die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt.

#### Charakterisierung von **Lig1-HLi**

**$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 1.05 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 11.1 Hz, 1H, NH), 6.74 (br s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.81 (br s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.19-7.32 (m, 6H,  $m$ -/ $p$ -Ph), 8.02-8.08 (m, 4H,  $o$ -Ph) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta$  = 24.3 ppm.

Der Feststoff wurde in 5 mL THF aufgenommen und bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 0.12 mL Diisopropylcarbodiimid (0.75 mmol, 1.00 eq) in 5 mL THF zugegeben.

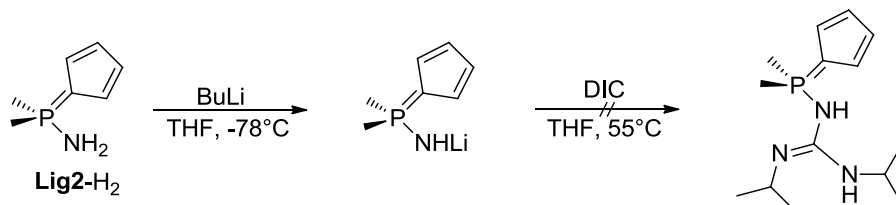
**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, THF):  $\delta$  = -3.4 (19%), 5.8 (26%), 7.2 (9%), 23.4 (46%) [Li-Salz] ppm.

Aufgrund des unvollständigen Umsatzes des Eduktes wurde die braune Lösung über Nacht bei  $55^\circ\text{C}$  gerührt.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, THF):  $\delta$  = -3.2 (19%), 6.0 (81%) ppm.

Aufreinigungsversuche durch Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan blieben erfolglos.

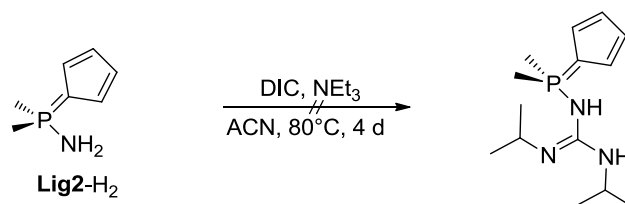
### 7.4.2 Umsetzung von DIC mit **Lig2-HLi**



Zu einer Lösung von 490 mg **Lig2-H<sub>2</sub>** (3.47 mmol, 1.00 eq) in 20 mL THF wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  2.17 mL BuLi (1.6 M in Hexan, 1.77 mmol, 1.00 eq) getropft und die Reaktionsmischung innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und 541  $\mu\text{L}$  DIC (3.47 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -1.0$  (29%), 10.1 (71%) ppm.

### 7.4.3 Umsetzung von DIC mit **Lig2-H<sub>2</sub>** und $\text{NEt}_3$



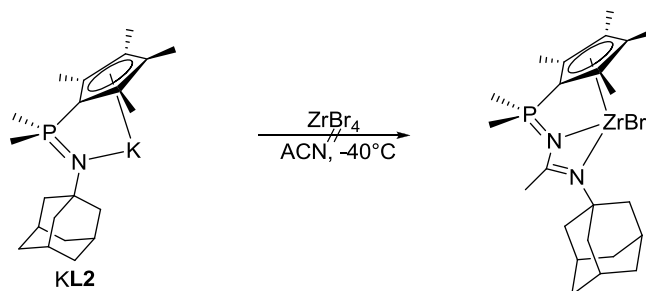
250 mg **Lig2-H<sub>2</sub>** (1.77 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL ACN gelöst und 690  $\mu\text{L}$  DIC (4.43 mmol, 2.50 eq) bei RT zugegeben. Danach wurden 246  $\mu\text{L}$   $\text{NEt}_3$  (1.77 mmol, 1.00 eq) zugegeben und die Reaktionsmischung für 96 h bei 80°C erhitzt. Gemäß Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte nach dieser Zeit nur das Edukt identifiziert werden. Die Reaktionsmischung wurde eingeeengt, der Rückstand wurde in 10 mL 1,2-Dichlorbenzol aufgenommen und für 16 h auf 165°C erhitzt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, 1,2-Dichlorbenzol): 6 Signale.

Der analoge Versuch wurde ebenso mit **Lig1-H<sub>2</sub>** unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte auch hier, dass das Edukt nach viertägigem Erhitzen bei 80°C in ACN unverändert vorlag.

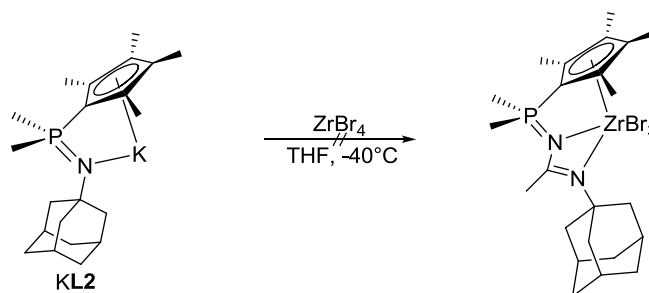
## 7.5 Versuch der Direktsynthese von CpP-Amidinato-Komplexen

### 7.5.1 Umsetzung von **KL2** mit $\text{ZrBr}_4$ in ACN



Zu einer Suspension von 500 mg  $\text{ZrBr}_4$  (1.22 mmol, 1.00 eq) in 10 mL ACN wurden bei -40°C 450 mg **KL2** (1.22 mmol, 1.00 eq) gelöst in 10 mL ACN gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Dabei entstand eine graue Suspension. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 24.7$  (70%), 43.7 (30%) ppm.

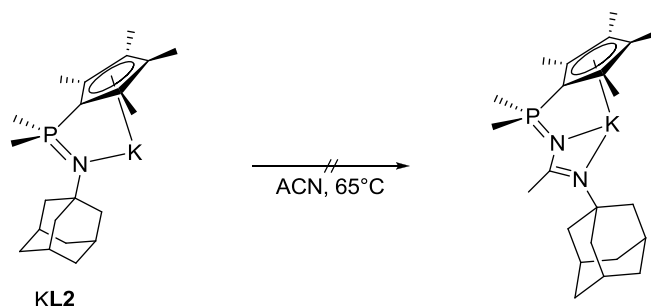
7.5.2 Umsetzung von **KL2** mit  $\text{ZrBr}_4$  und ACN in THF

280 mg  $\text{ZrBr}_4$  (682  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 20 mL THF weitgehend gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  zunächst 250 mg **KL2** (677  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) und dann 43  $\mu\text{L}$  ACN (0.82 mmol, 1.2 eq) zugegeben, wobei eine gelbbraune Suspension entstanden war. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff sowie eine orangefarbene flüssige Phase bildeten.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 25.8$  (10%), 44.8 (90%) ppm.

Die überstehende flüssige Phase wurde über einen Spritzenfilter in ein SCHLENK-Rohr überführt und das Lösungsmittel anschließend im FV entfernt. Der Rückstand wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 24.6$  (33%), 43.7 (67%) ppm.

7.5.3 Direkte Reaktion von **KL2** mit ACN

500 mg **KL2** wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 20 mL ACN versetzt. Es wurde innerhalb von 16 h unter starkem Rühren auf RT erwärmt. Bei der Reaktionskontrolle *via*  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass das Kaliumsalz nach wie vor unverbraucht vorlag. Daraufhin wurde 16 h bei  $65^\circ\text{C}$  erhitzt und dann von der Reaktionsmischung erneut ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

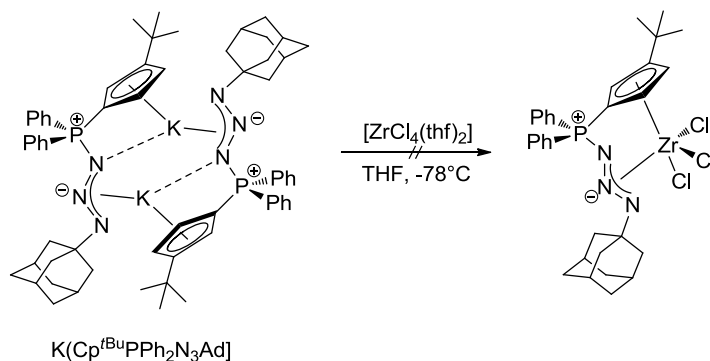
$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, ACN):  $\delta = 15.3$  (71%) [**L2-H**], 31.1 (29%) ppm.

Das Hauptsignal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 15.3 ppm konnte auch durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse in  $\text{C}_6\text{D}_6$  eindeutig als Ligandsignal verifiziert werden.



## 7.6 Darstellung von Cp-Phosphazido-Zirkonium-Komplexen

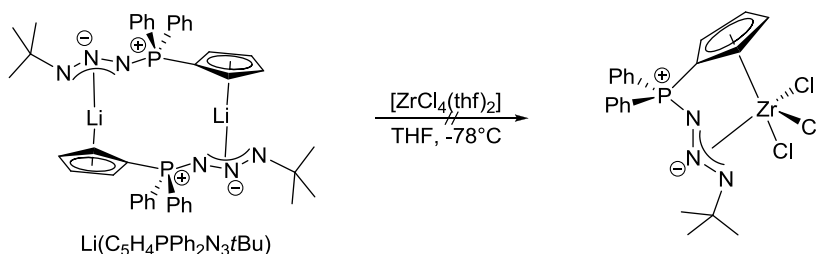
### 7.6.1 Umsetzung von $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$



181 mg  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (480  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  250 mg  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  (479  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) zugegeben. Es wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt, wobei eine braune Lösung entstand.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -14.1$  (33%),  $-13.6$  (4%),  $12.7$  (36%),  $14.8$  (2%),  $15.5$  (2%),  $19.1$  (5%),  $28.2$  (2%),  $29.4$  (43%),  $34.7$  (1%),  $35.2$  (2%) ppm.

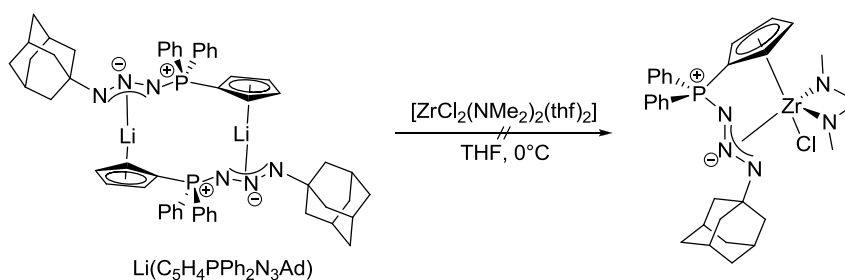
### 7.6.2 Umsetzung von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$ mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$



79 mg  $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$  (0.20 mmol, 1.0 eq) wurden in 8 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  150 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{tBu})$  (211  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt, wobei eine braune Lösung entstand.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 15.6$  (42%),  $21.0$  (5%),  $23.6$  (5%),  $24.9$  (12%),  $30.8$  (38%) ppm.

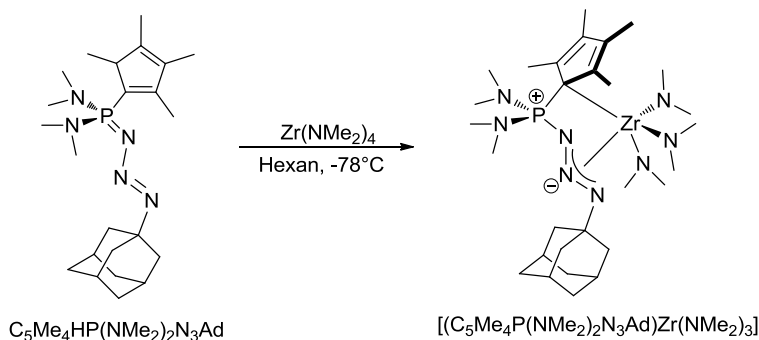
### 7.6.3 Umsetzung von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ mit $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$



182 mg  $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$  ( $461 \mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  200 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  ( $461 \mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zu der klaren Lösung zugegeben. Es kam zu einer spontanen Gasentwicklung und Gelbfärbung der Lösung. Es wurde 16 h bei RT gerührt, wobei eine orangefarbene Lösung entstanden war. Diese wurde dann  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 29.0$  (5%), 29.2 (83%), 29.8 (5%), 29.9 (7%) ppm.

#### 7.6.4 Darstellung von $[\{\eta^1:\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_4\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}\}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$



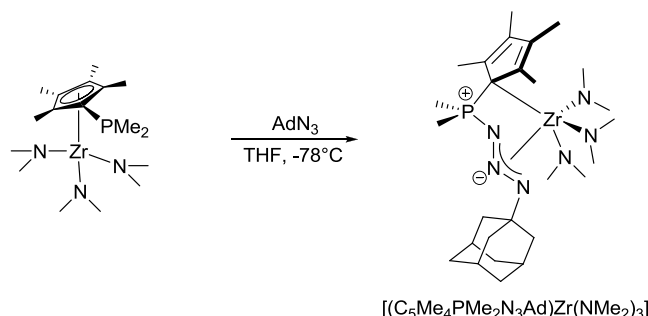
500 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$  (1.20 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 mL Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  320 mg  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (1.20 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei sich eine orangerotfarbene flüssige Phase bildete, in der wenig gelber Feststoff suspendiert war. Die durchgeführte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse ergab ein Hauptsignal bei 46.5 ppm mit einem Integralanteil von über 70%; daneben mehrere kleine Signale. Die Reaktionsmischung wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und der Rückstand mit 5 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt und über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei fiel ein gelborangener Niederschlag aus. Dieser wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 5 \text{ mL}$  auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen. Der Rückstand wurde im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 211 mg (28%).  $^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol; RT):  $\delta = 1.63$  (br m, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.91 (br m, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.08 (br m, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.27 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.31 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.61 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 9.8 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{PNMe}_2$ ), 2.98 (s, 18H,  $\text{ZrNMe}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol; RT):  $\delta = 12.1$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 13.5 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 30.1 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.9 (s,  $\delta$ -Ad), 38.4 (s,  $\text{PNMe}_2$ ), 42.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.2 \text{ Hz}$ ,  $\beta$ -Ad), 44.1 (s,  $\text{ZrNMe}_2$ ), 61.8 (s,  $\alpha$ -Ad), 77.9 (*ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 127.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 12.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Die Signale für die  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome konnten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nicht direkt detektiert werden. Die Zuordnung und die Bestimmung der Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des HMBC-Spektrums durchgeführt.  $^{31}\text{P}$ -NMR (202.3 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol; RT):  $\delta = 48.3$  (4%), 46.6 (84%), 44.7 (12%) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (202.3 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol; 203 K):  $\delta = 47.7$  ppm. **CHN:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{N}_8\text{PZr}$ , MW: 640.01 g/mol. Berechnet: C, 54.42; H, 8.98; N, 17.51. Gefunden: C, 49.87; H, 8.12; N, 15.88. **EI-MS:** ausschließlich Ligandfragmente.

Anstelle von  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  wurde auch  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  als Zirkonium-Präkursor für diese Reaktion verwendet. Unter gleichen Reaktionsbedingungen verlief die Reaktion unselektiv.

$^{31}\text{P}$ -NMR (202.3 MHz, Hexan):  $\delta = 20.7$  (15%), 28.3 (44%), 43.6 (41%) ppm.

### 7.6.5 Versuch der Darstellung von [ $\{\eta^1:\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}_3\text{Ad}\}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$ ]



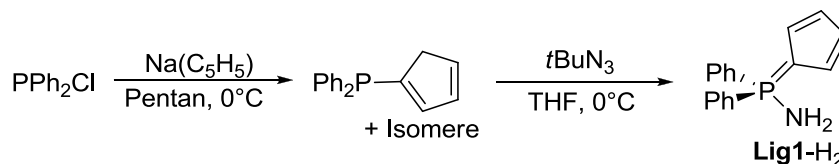
0.20 g [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (0.49 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei -78°C 88 mg AdN<sub>3</sub> (0.49 mmol, 1.0 eq) als Feststoff zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei sich eine orangefarbene Lösung ausbildete. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand spektroskopisch und elementaranalytisch untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 1.73 (br m, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.84 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 1.90 (br m, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.03 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.0 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.12 (br m, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.16 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.93 (s, 18H, ZrNMe<sub>2</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 11.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, Me<sub>Cp</sub>), 14.7 (s, Me<sub>Cp</sub>), 15.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 71.1 Hz, PMe<sub>2</sub>), 30.8 (s,  $\gamma$ -Ad), 37.3 (s,  $\delta$ -Ad), 43.1 (s,  $\beta$ -Ad), 44.7 (s, ZrNMe<sub>2</sub>), 62.5 (s,  $\alpha$ -Ad), 117.5 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.4 Hz, C<sub>Cp</sub>), 119.0 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 18.5 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm. Es konnten keine Signale für die *ipso*-C-Atome gefunden werden. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, d<sup>8</sup>-THF):  $\delta$  = 27.1 ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 26.8 (37%), 27.4 (br, 63%) ppm (In benzolischer Lösung führen dynamische Bindungsisomerisierungen offenbar zur Bildung zweier separierter <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen). **CHN**: C<sub>27</sub>H<sub>51</sub>N<sub>6</sub>PZr, MW: 581.93 g/mol. Berechnet: C, 55.73; H, 8.83; N, 14.44. Gefunden: C, 47.25; H, 6.83; N, 7.85.

## 8 Darstellung von Cyclopentadienyl-Phosphoraniminato-Komplexe

### 8.1 Ligandensynthese

#### 8.1.1 Darstellung von C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (Lig1-H<sub>2</sub>)

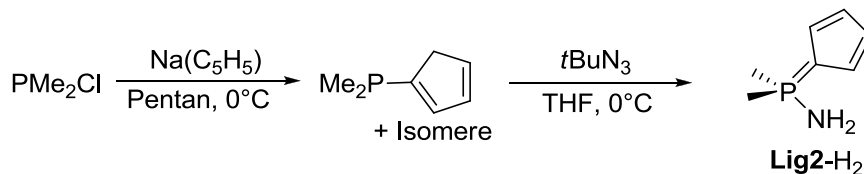


5.00 g Na(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (56.8 mmol, 1.20 eq) wurden in 125 mL Pentan aufgeschlämmt und bei 0°C 9.54 mL PPh<sub>2</sub>Cl (51.6 mmol, 1.10 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei RT gerührt und dann 10 mL Ethylenglykol zugegeben. Es wurde 15 min stehen gelassen und dann die überstehende Lösung vom Feststoff abdekantiert. Der braune Rückstand wurde einmal mit 30 mL Pentan gewaschen. Die vereinigten Dekantate wurden auf etwa 10% des Ausgangsvolumens eingeeengt. Nach Zugabe von 150 mL THF wurden bei 0°C 4.69 g tBuN<sub>3</sub> (47.3 mmol, 1.00 eq) zugegeben, wobei es zu spontaner

Gasentwicklung kam. Es wurde 16 h gerührt, wobei eine gelbe Suspension entstanden war. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand wurde in 50 mL Pentan aufgeschlämmt. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der gelbe Rückstand mit  $2 \times 20$  mL Pentan,  $2 \times 15$  mL Toluol sowie nochmals mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Der hellgelbe Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Hexan, mäßig löslich in Toluol, aber löslich in chlorierten Lösungsmitteln. Geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturbestimmung wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 9.4 g (75%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.84 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.28 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.38 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.43–7.48 (m, 4H, *m*-Ph), 7.55–7.59 (m, 2H, *p*-Ph), 7.67–7.73 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 83.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 129.7 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 114.6 (d,  $^{2/3}J$  = 18.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 116.1 (d,  $^{2/3}J$  = 17.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 12.7 Hz, *m*-Ph), 129.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 104.0 Hz, *ipso*-Ph), 132.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.0 Hz, *o*-Ph), 132.4 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.8 Hz, *p*-Ph) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.1 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NP}$ , MW: 265.29 g/mol. Berechnet: C, 76.97; H, 6.08; N, 5.28. Gefunden: C, 75.11; H, 6.10; N, 5.02. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 265 (100.0) [ $\text{M}^+$ ], 250 (4.0), 233 (1.6), 215 (10.3), 201 (7.1), 183 (60.3), 173 (2.4), 69 (2.4). **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 545.3 (3), 465.3 (2), 350.3 (6), 322.2 (32), 266.2 (100) [ $\text{M}+\text{H}^+$ ]. **HR-ESI-MS:** berechnet: 266.1099, gefunden: 266.1092. **IR** (Nujol): 3385 (w), 3221 (s), 2922 (s), 2852 (s), 2726 (w), 2672 (w), 1541 (w), 1464 (s), 1377 (s), 1309 (w), 1226 (w), 1211 (w), 1186 (w), 1113 (m), 1051 (w), 1028 (m), 922 (w), 889 (w), 801 (w), 750 (w), 721 (w), 692 (w), 617 (w), 607 (w), 550 (w), 509 (w), 486 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 8.1.2 Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NH}_2$ (**Lig2-H<sub>2</sub>**)

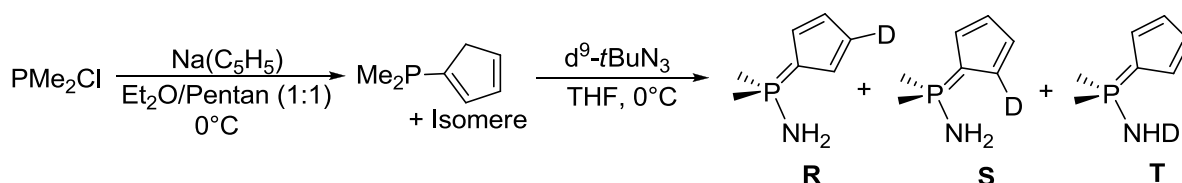


2.50 g  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  (28.4 mmol, 1.10 eq) wurden in 70 mL Pentan suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 9.92 mL einer 2.6 M toluolischen  $\text{PMe}_2\text{Cl}$ -Lösung (25.8 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es kam spontan zur Bildung eines weißen Niederschlags. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, dann 8 mL Ethylenglykol zugegeben und erneut 5 min gerührt. Die überstehende flüssige Phase wurde über einen Spritzenfilter filtriert und der Rückstand wurde mit  $2 \times 40$  mL Pentan gewaschen. Die Dekantate wurden vereinigt und bei  $0^\circ\text{C}$  vollständig eingeeengt. Das gelbe Öl wurde in 75 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 2.56 g  $t\text{BuN}_3$  (25.8 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt und dann das Lösungsmittel im FV entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in 40 mL Pentan aufgenommen. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Benzol und  $1 \times 20$  mL Pentan gewaschen, um das gewünschte Produkt als weißen Feststoff zu erhalten. Geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturbestimmung wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 1.07 g (29%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.76 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.6 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.06 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.14 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.27 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.86 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.6 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.98 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.8 Hz, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.31 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.39 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 15.9 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 70.4 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 88.4 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 126.5 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 112.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.3 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 25.5 ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.4 ppm. **CHN:**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NP}$ , MW: 141.15 g/mol. Berechnet: C, 59.56; H, 8.57; N, 9.92. Gefunden: C, 59.75; H, 8.20; N,

9.64. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 141 (100) [ $M^+$ ], 125 (21), 109 (26), 97 (37), 62 (68). **ESI-MS**:  $m/z$  (%) = 396.7 (9), 142.0 (100) [ $M+H^+$ ]. **HR-ESI-MS**: berechnet: 142.07856, gefunden: 142.0781. **IR** (ATR-FT): 3333 (w), 3234 (m), 3066 (w), 2971 (w), 2901 (w), 1554 (w), 1535 (w), 1434 (w), 1361 (w), 1297 (w), 1231 (w), 1218 (m), 1038 (s), 956 (m), 935 (m), 890 (w), 858 (m), 822 (w), 770 (w), 724 (s), 704 (s), 618 (m), 467 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

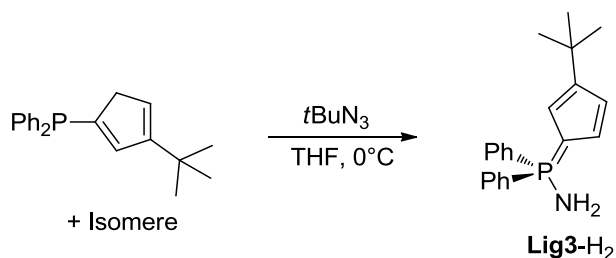
### 8.1.3 Umsetzung von $d^9$ - $t\text{BuN}_3$ mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{PMe}_2$



2.00 g  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  (22.7 mmol, 1.1 eq) wurden in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (1:1) suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 8.1 mL einer toluolischen 2.6 M  $\text{PMe}_2\text{Cl}$ -Lösung (21 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Es kam spontan zur Bildung eines weißen Niederschlags. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde bei  $0^\circ\text{C}$  vollständig eingeeengt. Das gelbe Öl wurde in 50 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 1.62 g  $d^9$ - $t\text{BuN}_3$  (22.4 mmol, 1.1 eq) zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wurde auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeeengt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Dann wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der weiße Rückstand wurde mit 5 mL auf  $-30^\circ\text{C}$  temperiertem THF gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 1.21 g (41%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.85 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.5 Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.11 (br s, 1.40H,  $\text{NH}_2$ ), 6.29-6.33 (br m, 1.53H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.37-6.40 (br m, 1.56H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 15.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 70.8 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 15.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 70.6 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 87.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 126.3 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); **R**:  $\delta$  = 112.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.4 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); **S**: 15.7 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 70.6 Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 112.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.3 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm; **T**: 112.2 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 112.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 17.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 113.4 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 18.2 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 23.2 (19%), 23.3 (81%) ppm.

### 8.1.4 Darstellung von $\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{PPh}_2\text{NH}_2$ (**Lig3-H<sub>2</sub>**)

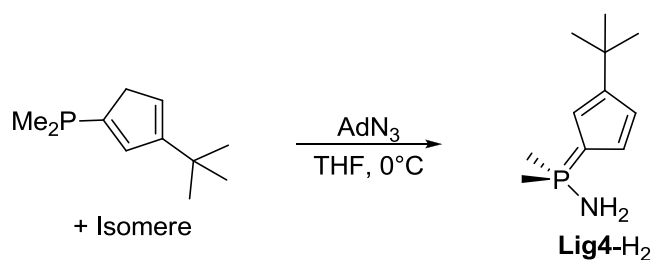


4.65 g  $\text{C}_5\text{H}_4t\text{BuPPh}_2$  (15.2 mmol, 1.00 eq) wurden in 25 mL THF gelöst. Die Lösung wurde auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.66 g  $t\text{BuN}_3$  (16.7 mmol, 1.10 eq) zugegeben. Dabei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Es wurde unter Rühren innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Dabei trat eine dunkelbraune Färbung auf. Die Reaktionsmischung wurde eingeeengt, der Rückstand in 40 mL Hexan aufgeschlämmt und über eine Umkehrfritte filtriert. Der gelbe Rückstand wurde viermal mit je 20 mL

Pentan gewaschen und dann im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Hexan, aber gut löslich in Benzol und Toluol.

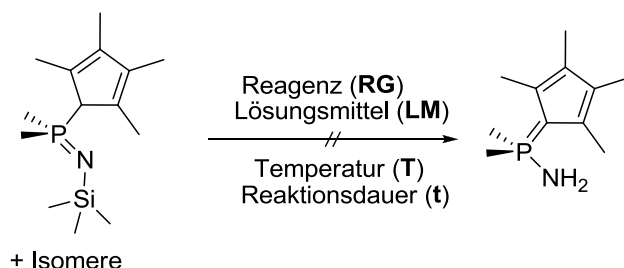
**Ausbeute:** 3.10 g (81%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.23 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 3.15 (br s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.00 (br m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.04 (br m, 1H, H<sub>Cp</sub>), 6.13 (br s, 1H, H<sub>Cp</sub>), 7.45-7.55 (m, 4H, *m*-Ph), 7.56-7.65 (m, 2H, *p*-Ph), 7.71-7.83 (m, 4H, *o*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 32.3 (s, CMe<sub>3</sub>), 32.7 (s, CMe<sub>3</sub>), 80.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 128.0 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 110.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.0 Hz, C<sub>Cp</sub>), 112.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 116.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 16.9 Hz, C<sub>Cp</sub>), 129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12.5 Hz, *m*-Ph), 130.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 103.6 Hz, *ipso*-Ph), 132.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.9 Hz, *o*-Ph), 132.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.2 Hz, *p*-Ph), 142.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 16.4 Hz, CCMe<sub>3</sub>) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 22.0 ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.5 ppm. **CHN:** C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>NP, MW: 321.40 g/mol. Berechnet: C, 78.48; H, 7.53; N, 4.36. Gefunden: C, 77.13; H, 7.41; N, 3.83. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 91 (100), 65 (22), 51 (8), 39 (14). **IR** (ATR-FT): 3254 (m), 3047 (w), 2951 (m), 2893 (w), 2856 (w), 1530 (m), 1483 (w), 1436 (m), 1422 (m), 1357 (w), 1301 (w), 1203 (m), 1174 (w), 1114 (s), 1088 (m), 1053 (m), 1026 (w), 997 (w), 946 (w), 829 (w), 891 (m), 787 (m), 746 (m), 719 (m), 690 (s), 604 (m), 544 (s), 519 (s), 463 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 8.1.5 Darstellung von Cp<sup>*t*Bu</sup>PMe<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (**Lig4-H<sub>2</sub>**)

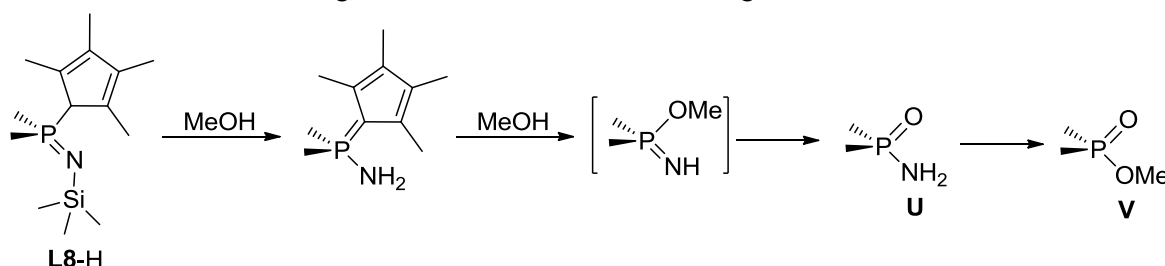


470 mg C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>*t*Bu</sup>PMe<sub>2</sub> (2.58 mmol, 1.00 eq) wurden in 8 mL THF gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. 504 mg 1-Adamantylazid (2.84 mmol, 1.10 eq) wurden als Feststoff zugegeben. Bei der Zugabe löste sich das 1-Adamantylazid und die Lösung färbte sich leicht gelblich. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt und anschließend für 14 h auf 60°C erhitzt. Die ockerfarbene Lösung wurde auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel im FV entfernt. Der dunkelbraune, hochviskose Rückstand wurde in 10 mL Et<sub>2</sub>O aufgenommen und der dabei auftretende hellbraune Niederschlag über eine Umkehrfritte filtriert. Der Feststoff wurde zur Aufreinigung mit wenig Toluol gewaschen und dann im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 112 mg (22%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.22 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 2.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.4 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 2.21 (br s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.04-6.25 (m, 3H, H<sub>Cp</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 16.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 70.9 Hz, PMe<sub>2</sub>), 32.0 (s, CMe<sub>3</sub>), 32.6 (s, CMe<sub>3</sub>), 83.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 127.5 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 107.4 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.4 Hz, CH<sub>Cp</sub>), 111.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.8 Hz, CH<sub>Cp</sub>), 112.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 17.4 Hz, CH<sub>Cp</sub>), 141.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 16.9 Hz, CCMe<sub>3</sub>) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.6 ppm. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 197 (25) [M<sup>+</sup>], 182 (100), 167 (11), 100 (7), 91 (11), 77 (10). **IR** (ATR-FT): 3303 (m), 3223 (m), 3067 (w), 2898 (m), 2411 (w), 1724 (w), 1540 (w), 1458 (m), 1357 (m), 1292 (m), 1204 (m), 1173 (m), 1090 (s), 1054 (m), 965 (s), 906 (m), 854 (m), 786 (s), 700 (s), 672 (s), 497 (m), 440 (w) cm<sup>-1</sup>.

8.1.6 Versuch der Darstellung von  $C_5Me_4PMe_2NH_2$ a) **LM:** MeOH; **RG:** konz.  $H_2SO_4$  katalytisch; **T:** RT; **t:** 16 h.

3.34 g **L8-H** (12.4 mmol) wurden mit 90 mL Methanol und einem Tropfen  $H_2SO_4$  versetzt und anschließend 16 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Das erhaltene rotbraune Öl wurde mit  $3 \times 10$  mL Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet.



$^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $d^5$ -Py): **U:**  $\delta = 1.44$  (d,  $^2J_{HP} = 14.0$  Hz, 6H,  $PMe_2$ ) ppm. Das Signal für das NH-Proton wurde nicht gefunden; **V:**  $\delta = 1.65$  (d,  $^2J_{HP} = 14.3$  Hz, 6H,  $PMe_2$ ), 3.69 (d,  $^2J_{HP} = 12.3$  Hz, 3H, OMe) ppm. Das Signal für die  $NH_2$ -Protonen konnte nicht detektiert werden.  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $d^5$ -Py): **U:** 15.0 (d,  $^1J_{CP} = 93.6$  Hz,  $PMe_2$ ) ppm; **V:**  $\delta = 21.3$  (d,  $^1J_{CP} = 92.9$  Hz,  $PMe_2$ ), 51.3 (d,  $^2J_{CP} = 6.6$  Hz, OMe) ppm.  $^{31}P$ -NMR (121.5 MHz,  $d^5$ -Py): **U:**  $\delta = 46.0$  (42%); **V:**  $\delta = 52.2$  (48%) ppm.

Die gleiche Reaktionsmischung wird als Produkt erhalten, wenn bei der Reaktionsführung auf katalytischen Mengen an  $H_2SO_4$  verzichtet wird.

b) **LM:** *i*PrOH; **RG:** konz.  $H_2SO_4$  katalytisch; **T:** 50°C; **t:** 16 h.

0.46 g **L8-H** (1.71 mmol, 1.00 eq) wurden bei ca. -30°C mit 0.4 mL *Isopropanol* versetzt und unter Rühren eine Lösung von ca. 1  $\mu$ L  $H_2SO_4$  in 0.4 mL *Isopropanol* zugetropft. Es wurde langsam auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und *via*  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionsfortschritt kontrolliert. Es zeigte sich dabei, dass das Edukt nicht umgesetzt wurde. Daraufhin wurde der Rückstand in 5 mL *iso*-Propanol aufgenommen und 16 h bei 50°C gerührt.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz): 5 Signale zwischen 33.4 und 55.3 ppm.

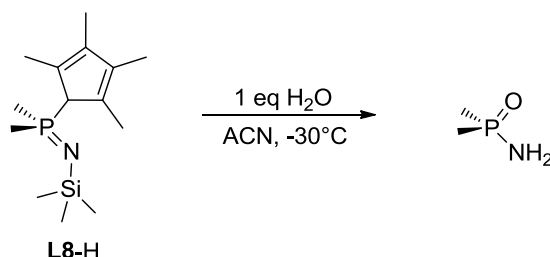
c) **LM:** THF; **RG:** MeOH; **T:** 50°C; **t:** 16 h.

500 mg **L8-H** (1.86 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei 0°C 75  $\mu$ L MeOH (1.86 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Es wurde 5 h bei RT gerührt.

$^{31}P$ -NMR (121.5 MHz): 4 neue Signale zwischen 22.2 und 50.7 ppm (> 70% Edukt).

Es wurde 16 h bei 50°C gerührt, wodurch sich der Gesamtintegralanteil der 4 neuen Signale auf etwa 50% erhöht hatte.

**d) LM: ACN; RG: H<sub>2</sub>O; T: -40°C → RT; t: 48 h.**



385 mg **L8-H** (1.43 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL ACN gelöst und bei -40°C 26 µL entgastes H<sub>2</sub>O (1.4 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Es wurde 48 h bei RT gerührt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, ACN): δ = 6.6 (13%), 10.4 (13%), 35.6 (74%) ppm.

Die Reaktionsmischung wurde eingeeengt und der gelbbraune Rückstand in 10 mL Hexan suspendiert. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert, der Rückstand wurde mit 10 mL Hexan gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 14.0 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 3.01 (br s, 2H, NH<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 89.3 Hz, PMe<sub>2</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.6 ppm.

**e) LM: iPrOH; RG: KF; T: 0°C → RT; t: 16 h.**

250 mg **L8-H** (0.93 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Isopropanol gelöst und bei 0°C 54 mg KF (0.93 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, iPrOH): δ = 41.4 (23%), 55.3 (77%) ppm.

Ein analoger Versuch wurde mit LiF anstelle von KF durchgeführt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, iPrOH): 10 Signale zwischen 1.6 bis 56.8 ppm.

**f) LM: iPrOH; RG: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; T: 0°C → RT; t: 16 h.**

302 mg **L8-H** (1.12 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Isopropanol gelöst und bei 0°C 155 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.12 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

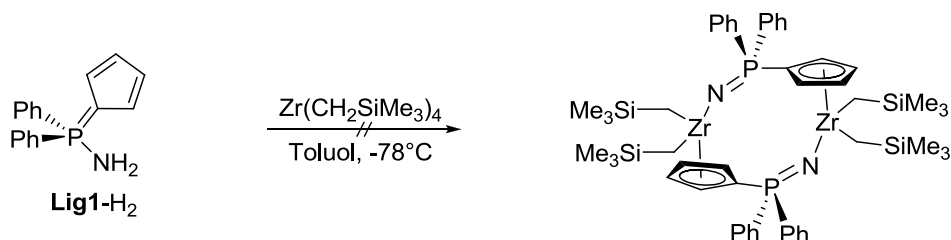
<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, iPrOH): δ = -41.5 (13%), 1.6 (10%), 12.7 (20%), 13.1 (57%) ppm.

Die Salze LiF, KF und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden vor dem Gebrauch für drei Tage bei 150°C im Trockenschrank aufbewahrt und anschließend im FV abgekühlt.



## 8.2 Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Zirkonium-Komplexen

### 8.2.1 Umsetzung von **Lig1-H<sub>2</sub>** mit $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$



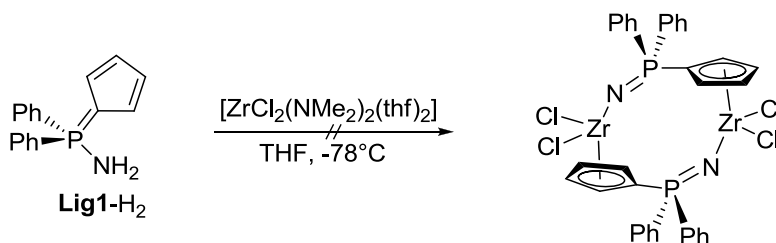
250 mg  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$  (568  $\mu\text{mol}$ , 1.01 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  150 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (565  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es bildete sich eine ockerfarbene Suspension. Über Nacht wurde auf RT erwärmt, wobei sich eine gelborangene Lösung bildete.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol): 10 Signale zwischen -15.5 und 9.8 ppm.

Die Lösung wurde komplett eingeeengt, der Rückstand in 10 mL Hexan aufgeschlämmt und über eine Umkehrfritte filtriert. Das Filtrat wurde im FV getrocknet.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Hexan):  $\delta = -10.9$  (33%), 8.6 (67%) ppm.

### 8.2.2 Umsetzung von **Lig1-H<sub>2</sub>** mit $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$



150 mg  $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  (380  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  101 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (381  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Dabei färbte sich die Lösung spontan dunkler. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei ein weißer Feststoff sowie eine gelbe flüssige Phase entstanden waren. Die überstehende flüssige Phase wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

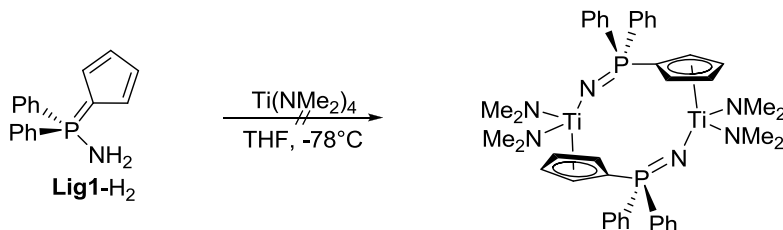
$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -5.0$  (12%), 11.5 (25%), 14.0 (63%) ppm.

Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der verbleibende weiße Feststoff im FV getrocknet.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.8$  (38%), 17.9 (48%), 23.6 (14%) ppm.

### 8.3 Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Titan-Komplexen

#### 8.3.1 Umsetzung von **Lig1-H<sub>2</sub>** mit Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>



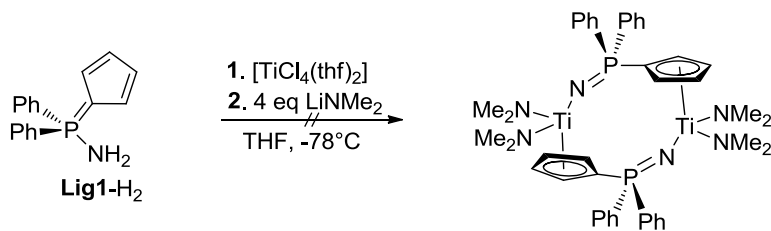
211 mg Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (942  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und bei -78°C 250 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (942  $\mu$ mol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Augenblicklich veränderte sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Rotbraun. Nach 16 h Rühren bei RT hatte sich ein gelber Niederschlag in einer dunkelbraunen flüssigen Phase gebildet.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta$  = -21.1 (4%), -14.8 (19%), -4.7 (13%), -3.6 (6%), 2.3 (7%), 8.3 (4%), 9.1 (23%), 10.9 (6%), 12.0 (11%), 12.9 (7%) ppm.

Es wurde auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeeengt, über eine Umkehrfritte filtriert und mit zweimal 5 mL THF gewaschen. Der gelbe Rückstand wurde im FV getrocknet. Der Feststoff ist schlecht löslich in DMSO, Pyridin und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. In d<sup>5</sup>-Py wurde im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein Signal detektiert. Allerdings war das Untergrundrauschen aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanz sehr stark ausgeprägt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, d<sup>5</sup>-Py):  $\delta$  = 7.0 ppm. **CHN**: C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>, M = 798.62 g/mol. Berechnet: C, 63.17; H, 6.56; N, 10.25. Gefunden: C, 59.32; H, 6.10; N, 8.68.

#### 8.3.2 Umsetzung von **Lig1-H<sub>2</sub>** mit [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] und LiNMe<sub>2</sub>



315 mg [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (943  $\mu$ mol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst. Zu der gelben Lösung wurden bei 0°C 250 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (942  $\mu$ mol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Dabei fand ein Farbumschlag nach Rotbraun statt. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta$  = 28.2 (> 85%) ppm.

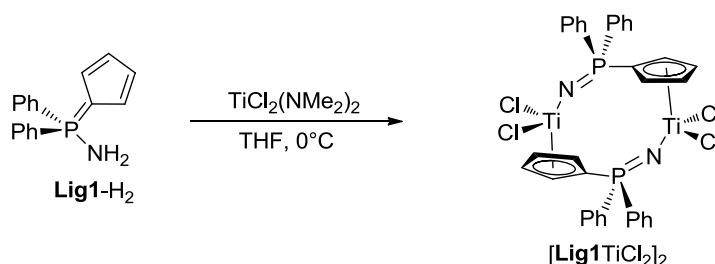
Bei -78°C wurden 192 mg LiNMe<sub>2</sub> (2.76 mmol, 4.00 eq) als Feststoff zu der Reaktionsmischung zugegeben. Bei der Zugabe wurde die Lösung dunkler. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -15.3$  (9%),  $-13.6$  (20%),  $-10.3$  (22%),  $-9.9$  (12%),  $-9.7$  (9%),  $-5.1$  (9%),  $8.7$  (9%),  $11.6$  (9%) ppm.

Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 17 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Dabei hatten sich hauptsächlich fünf phosphorhaltige Spezies gebildet, die in der Reaktionskontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -17.1$  (13%),  $-15.2$  (29%),  $-12.2$  (28%),  $-11.8$  (19%),  $-11.6$  (12%) ppm.

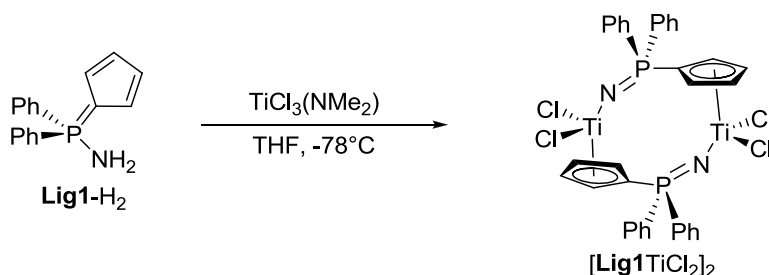
### 8.3.3 Darstellung von $[\text{Lig1TiCl}_2]_2$



150 mg  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  (725  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  194 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (731  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq), gelöst in 5 mL THF, zugegeben. Es wurde 16 h gerührt, wobei sich eine gelbe Suspension bildete. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert. Der gelbe Rückstand wurde mit 5 mL THF gewaschen und dann im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und ACN, aber mäßig löslich in Pyridin.

**Ausbeute:** 171 mg (61%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 6.82$  (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ),  $6.84$  (s, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ),  $7.23\text{--}7.29$  (m, 4H,  $m\text{-Ph}$ ),  $7.31\text{--}7.37$  (m, 2H,  $p\text{-Ph}$ ),  $8.38\text{--}8.45$  (m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 90.3$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 121.4$  Hz,  $\text{ipso-C}_{\text{Cp}}$ ),  $114.5$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 18.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ),  $117.2$  (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 16.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ),  $128.5$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.4$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ),  $131.7$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.6$  Hz,  $p\text{-Ph}$ ),  $132.8$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 102.7$  Hz,  $\text{ipso-Ph}$ ),  $133.4$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5\text{-Py}$ ):  $\delta = 9.7$  ppm. **CHN/Chloridbestimmung:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_2$ , MW: 764.09 g/mol. Berechnet: C, 53.44; H, 3.69; N, 3.67; Cl, 18.56. Gefunden: C, 52.75; H, 3.93; N, 3.76; Cl, 18.04. **EI-MS:** 764 (55.3)  $[\text{M}^+]$ , 609 (13.0), 555 (13), 380 (21), 346 (100), 207 (22), 183 (56), 36 (99). **HR-EI-MS:** gefunden: 763.9423, berechnet: 763.9445. **APCI-MS:**  $m/z$  (%) = 266.4 (100)  $[\text{L}^+]$ , 232.3 (3), 201.3 (10). **IR** (ATR-FT): 3105 (w), 3085 (w), 1821 (w), 1585 (w), 1481 (w), 1433 (m), 1362 (w), 1189 (s), 1167 (s), 1154 (s), 1111 (s), 1066 (m), 1049 (m), 1028 (m), 997 (m), 904 (w), 852 (m), 834 (m), 812 (m), 749 (m), 721 (m), 707 (m), 689 (s), 636 (m), 625 (m), 607 (w), 546 (s), 519 (s), 461 (m), 450 (w), 419 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

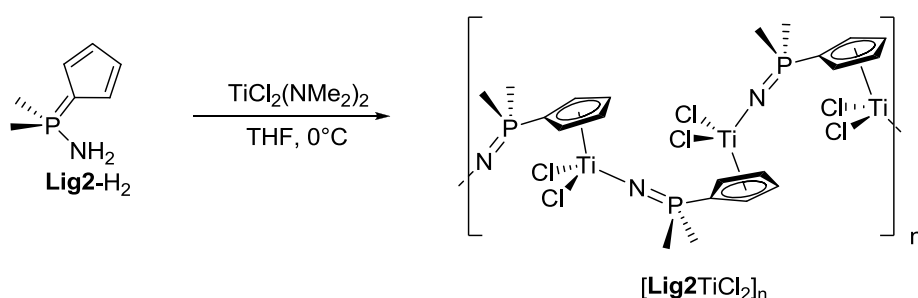
### 8.3.4 Umsetzung von **Lig1-H<sub>2</sub>** mit $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$



250 mg  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  (1.26 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF suspendiert und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 334 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (1.26 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Dabei bildete sich ein gelber Feststoff sowie eine grüne flüssige Phase. Es wurde auf die Hälfte eingengt und dann wurde die Suspension über eine Umkehrfritte filtriert. Der gelbe Rückstand wurde mit  $2 \times 5$  mL THF gewaschen und anschließend das Lösungsmittel im FV entfernt. Der gelbe Feststoff wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  aus 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Es zeigte sich, dass die hergestellte Substanz identisch mit dem Reaktionsprodukt der Umsetzung **8.3.3** ist. Die Verbindung konnte über den hier dargestellten Syntheseweg allerdings nur in einer Reinheit von 90% gewonnen werden.

**Ausbeute:** nicht bestimmt.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5$ -Py):  $\delta = 9.7$  (90%), 23.7 (10%) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.1$  (90%), 28.6 (10%) ppm.

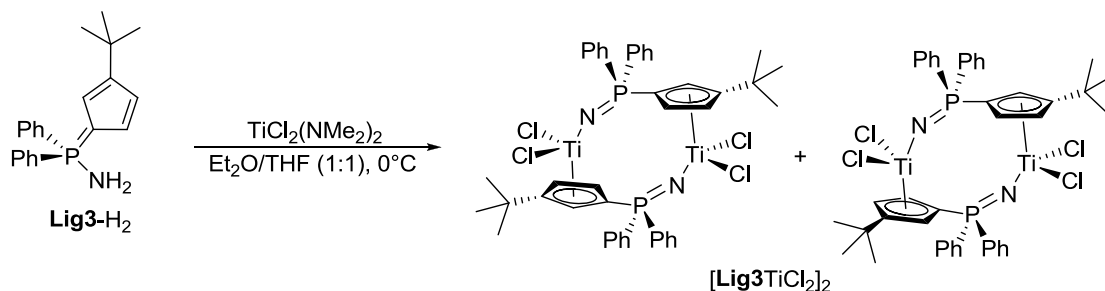
### 8.3.5 Darstellung von $[\text{Lig2TiCl}_2]_n$



242 mg  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  (1.17 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 165 mg **Lig2-H<sub>2</sub>** (1.17 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Dabei bildete sich ein gelber Feststoff. Es wurde über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen. Dann wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL THF gewaschen. Der gelbe Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in aliphatischen, aromatischen, etherischen und chlorierten Lösungsmitteln sowie in Pyridin. In DMSO findet teilweise eine Koordination an das Titanzentrum statt.

**Ausbeute:** 184 mg (31%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{d}^6$ -DMSO):  $\delta = 1.76$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13.5$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 5.78 (s, 2H,  $H_{\text{CP}}$ ), 6.05 (s, 2H,  $H_{\text{CP}}$ ) ppm ( $[\text{Lig2TiCl}_2]_2$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{d}^5$ -Py):  $\delta = 9.7$  (71%)  $[\text{Lig2TiCl}_2]_2$ , 12.5 (15%), 25.5 (14%) ppm. **CHN/Chloridbestimmung:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_2$ , MW: 515.82 g/mol. Berechnet: C, 32.6; H, 3.91; N, 5.43; Cl, 27.49. Gefunden: C, 34.4; H, 4.60; N, 5.59; Cl, 26.02. **EI-MS:** 207 (4), 142 (26), 127 (8), 77 (42), 66 (100), 44 (100).

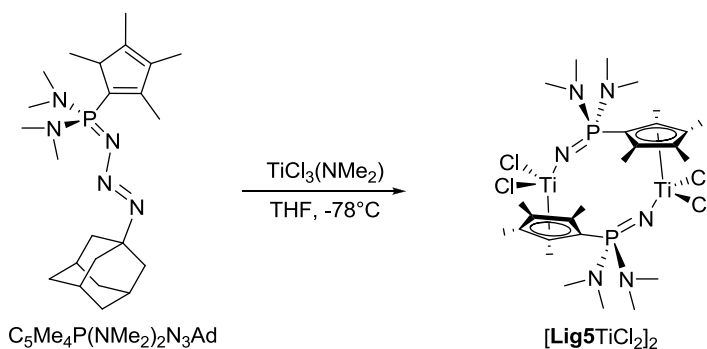
### 8.3.6 Darstellung von $[\text{Lig3TiCl}_2]_2$



225 mg  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  (1.09 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL einer  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Mischung (1:1) gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 165 mg **Lig3**-H<sub>2</sub> (1.09 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Dabei bildete sich ein gelber Feststoff. Es wurde über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, um das Niederschlagsvolumen zu erhöhen, dann wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 6$  mL einer  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Mischung (1:1) gewaschen. Der gelbe Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Hexan, Benzol und  $\text{Et}_2\text{O}$ . In Dichlormethan und THF ist die Substanz hingegen löslich.

**Ausbeute:** 141 mg (16%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.22 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.30 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 6.52-6.56 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.63-6.66 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.71-6.74 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.82-6.85 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.91-6.94 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.43-7.65 (m, 12H, m-/p-Ph), 7.71-7.89 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -2.0 (50%), -2.1 (50%) ppm. **CHN:**  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_2$ , MW: 876.31 g/mol. Berechnet: C, 47.57; H, 5.06; N, 3.20. Gefunden: C, 48.86; H, 5.78; N, 3.16. **EI-MS:** 875 (56.9) [ $\text{M}^+$ ], 861 (52), 438 (8), 402 (100), 387 (38), 370 (34), 185 (22), 57 (30). **HR-EI-MS:** gefunden: 874.0695, berechnet: 874.0681.

### 8.3.7 Darstellung von $[\text{Lig5TiCl}_2]_2$

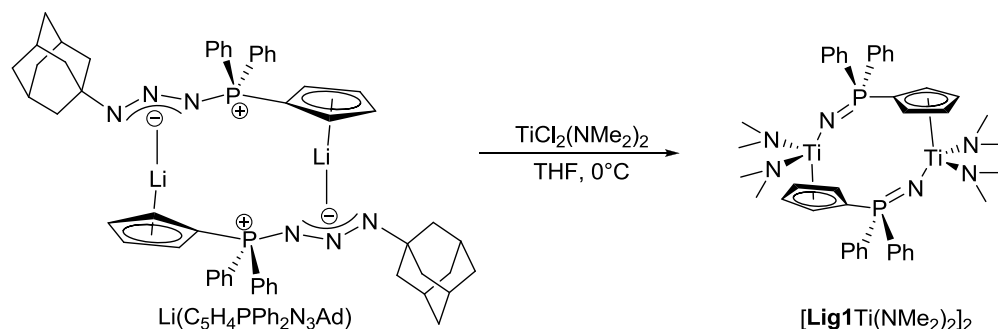


150 mg  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$  (0.76 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF aufgeschlämmt und bei  $-78^\circ\text{C}$  317 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$  (0.76 mmol, 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Dabei wurde die Suspension spontan dunkler. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei sich eine dunkelbraune Lösung bildete.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz, THF):  $\delta$  = -1.7 (11%), 3.1 (46%) [später isoliertes Produkt], 4.3 (21%), 5.8 (3%), 42.8 (14%), 58.6 (4%), 59.2 (1%) ppm.

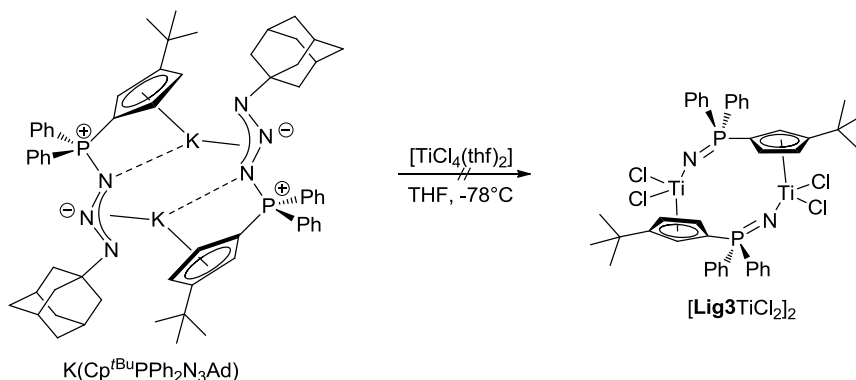
Die Lösung wurde über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert, wobei ein grüngelber, kristalliner Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der Rückstand mit  $2 \times 5$  mL auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiertem THF gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus THF bei RT erhalten.

**Ausbeute:** 102 mg (18%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.04 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.68 (br m, 12H,  $\text{PNMe}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 12.4 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.7 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 37.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 4.7 Hz,  $\text{PNMe}_2$ ), 108.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 168.7 Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 130.7 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.0 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 132.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.9 Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.8 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{P}_2\text{Ti}_2$ , MW: 744.19 g/mol. Berechnet: C, 41.96; H, 6.50; N, 11.29. Gefunden: C, 41.37; H, 6.66; N, 10.65. **EI-MS:** 743 (40.8) [ $\text{M}^+$ ], 578 (27), 381 (15), 336 (58), 328 (100), 284 (28), 250 (74). **APCI-MS:** 707.1 (27) [ $\text{M}^+-\text{Cl}$ ], 627.3 (5), 462.2 (4), 390.3 (16), 372.1 (83), 336.1 (29), 297.2 (9), 256.1 (100), 211.1 (12). **HR-APCI-MS:** gefunden: 707.1434 [ $\text{M}^+-\text{Cl}$ ], berechnet: 707.1438.

8.3.8 Darstellung von  $[\text{Lig1Ti}(\text{NMe}_2)_2]$ 

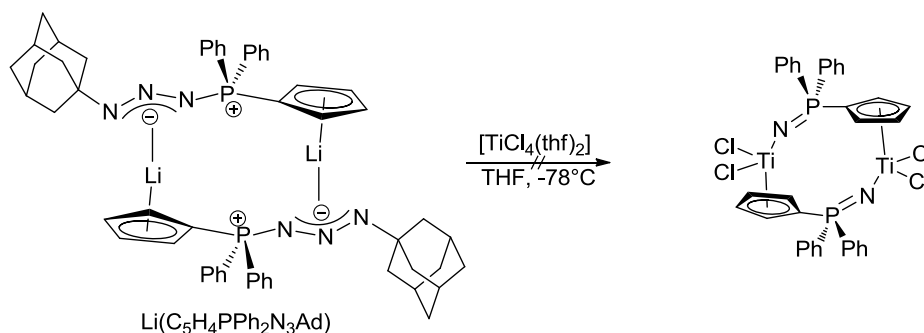
97 mg  $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  (0.73 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  316 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  (0.73 mmol, 1.0 eq) als Feststoff zugegeben. Daraufhin färbte sich die Lösung dunkelbraun. Die Reaktionsmischung wurde komplett eingengt und der Rückstand wurde in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgeschlämmt. Daraufhin wurde über eine Umkehrfritte filtriert und mit  $2 \times 5$  mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingengt, der Rückstand wurde in 20 mL Pentan aufgeschlämmt und schließlich über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 5$  mL Pentan gewaschen. Das orangefarbene Filtrat wurde vollständig eingengt und im FV getrocknet.

**Ausbeute:** nicht bestimmt.  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.04$  (s, 12H,  $\text{NMe}_2$ ), 5.99 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.02 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.00–7.10 (m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 7.45–7.51 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 49.1$  (s,  $\text{NMe}_2$ ), 115.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 2.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 118.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.9$  Hz, *m*-Ph), 128.9 (s, *p*-Ph), 134.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20.4$  Hz, *o*-Ph) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ - und das *ipso*-Ph-Kohlenstoffatom detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -20.0$  ppm.

8.3.9 Umsetzung von  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ 

160 mg  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  (479  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  250 mg  $\text{K}(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  (479  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) zugegeben. Es wurde innerhalb von 16 h auf RT erwärmt, wobei eine dunkle Lösung entstanden war.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, THF):  $\delta = -7.5$  (30%),  $-7.0$  (15%),  $-6.9$  (55%) ppm.

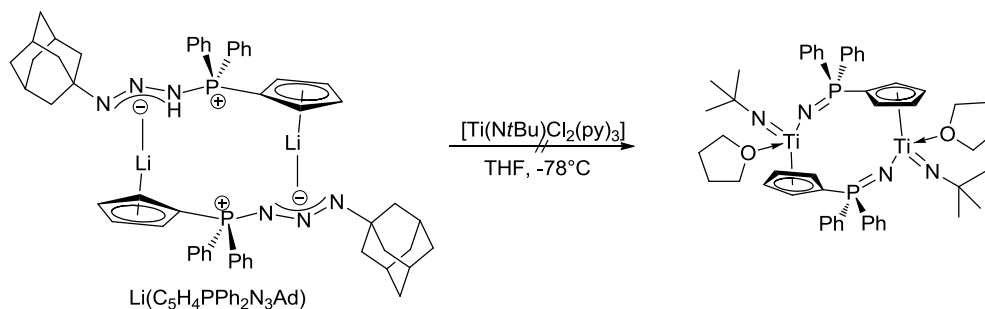
8.3.10 Umsetzung von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ 

153 mg  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  (458  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  200 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  (462  $\mu\text{mol}$ , 1.01 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei sich eine dunkle Lösung bildete.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = -7.6$  (65%),  $-2.0$  (24%),  $-1.1$  (5%),  $0.2$  (6%) ppm.

Es wurde auf die Hälfte eingeeengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  ein farbloser Niederschlag auskristallisiert. Der Niederschlag war mäßig bis schwerlöslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , aber gut löslich in Pyridin.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 27.7$  (29%),  $29.1$  (71%) ppm.

8.3.11 Umsetzung von  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  mit  $[\text{Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{Py})_3]$ 

197 mg  $[\text{Ti}(\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_3]$  (461  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden zu der orangenen Lösung 200 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  (462  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 29.4$  ppm (starkes Untergrundrauschen).

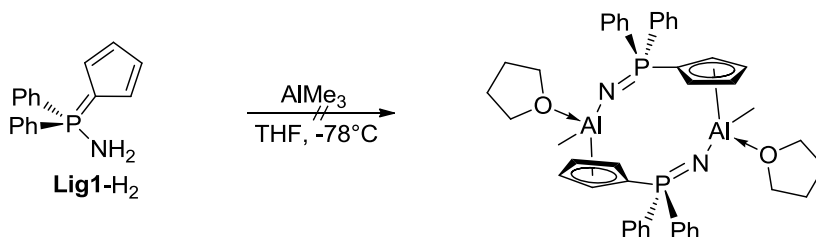
Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt, der Rückstand in 10 mL Benzol suspendiert und die Suspension anschließend über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 5$  mL Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt, der Rückstand in 5 mL Hexan aufgeschlämmt und die überstehende Lösung vom Feststoff abdekantiert. Der Rückstand wurde im FV getrocknet. Die Substanz ist löslich in Benzol, aber schwerlöslich in Hexan.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.2$  (12%),  $25.6$  (6%),  $28.3$  (11%),  $28.9$  (71%) ppm.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung sind aufgrund mangelnder Reinheit nicht interpretierbar. Allerdings wird aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum klar ersichtlich, dass der Ad-Ring in der Hauptspezies noch vorhanden ist.

## 8.4 Versuch der Darstellung von Cp-Phosphoraniminato-Aluminium-Komplexen

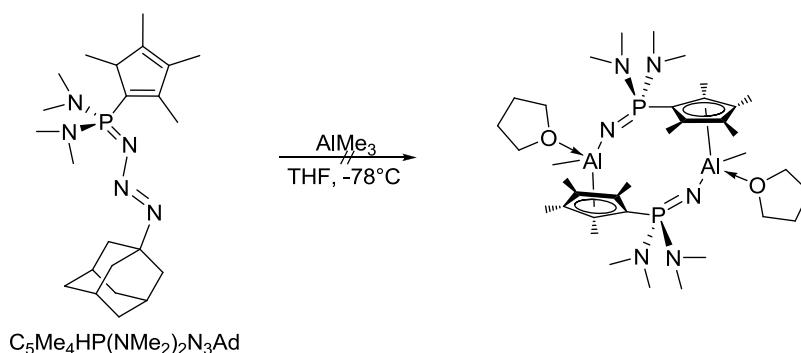
### 8.4.1 Umsetzung von **Lig1-H<sub>2</sub>** mit $\text{AlMe}_3$



300 mg **Lig1-H<sub>2</sub>** (1.13 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden in einem Schwung 1.74 mL einer 1.43 M toluolischen  $\text{AlMe}_3$ -Lösung (2.49 mmol, 2.20 eq) zugegeben. Es wurde 48 h bei RT gerührt und dann die Reaktionsmischung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF): 10 Signale zwischen 11.6 bis 25.9 ppm.

### 8.4.2 Umsetzung von $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$ mit $\text{AlMe}_3$



255  $\mu\text{L}$  einer 2.14 M  $\text{AlMe}_3$ -Lösung in Toluol (546  $\mu\text{mol}$ , 1.10 eq) wurden mit 5 mL Toluol verdünnt und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 207 mg  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{HP}(\text{NMe}_2)_2\text{N}_3\text{Ad}$  (496  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Dabei entstand eine beigefarbene Lösung, die sich über Nacht gelb färbte.

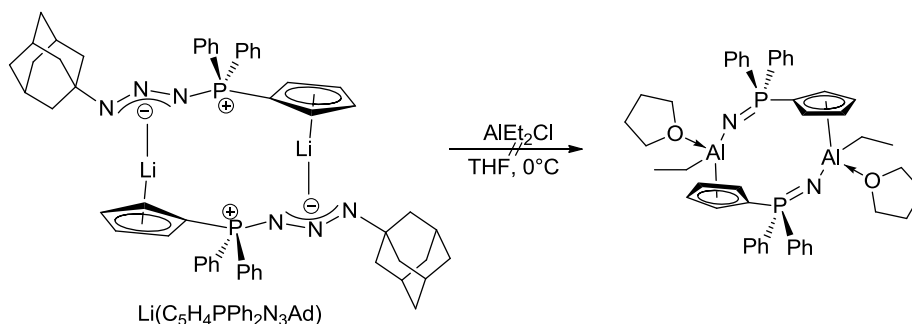
$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol):  $\delta = 41.5$  (15%), 43.6 (79%), 48.5 (6%) ppm.

Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt und der Rückstand in 5 mL Pentan suspendiert. Die Suspension wurde über einen Spritzenfilter filtriert und das Filtrat wurde über Nacht bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei war ein weißer Niederschlag ausgefallen. Die Suspension wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung wurde anschließend abdekantiert. Der Rückstand wurde im FV getrocknet.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38.3$  (26%), 38.9 (46%), 40.5 (28%) ppm.



### 8.4.3 Umsetzung von $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$ mit $\text{AlEt}_2\text{Cl}$



57  $\mu\text{L}$   $\text{Et}_2\text{AlCl}$  ( $\rho = 0.97 \text{ g/cm}^3$ , 0.46 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  200 mg  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3\text{Ad})$  (462  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) als Feststoff zugegeben. Dabei kam es zu einer spontanen Gelbfärbung der Lösung. Es wurde 16 h bei RT gerührt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 27.1$  (15%), 27.6 (85%) ppm.

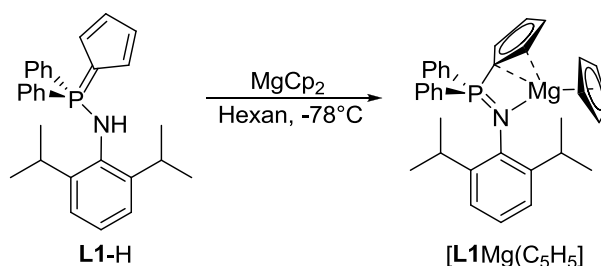
Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand anschließend in 10 mL Pentan aufgeschlämmt. Es wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit 5 mL Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  über Nacht ein orangefarbener Feststoff auskristallisiert. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert und der zurückgebliebene Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, THF):  $\delta = 15.4$  (19%), 17.8 (14%), 18.6 (10%), 19.8 (26%), 26.3 (32%) ppm.

## 9 CpPN-Magnesium-Komplexe

### 9.1 Halbsandwich-CpPN-Komplexe

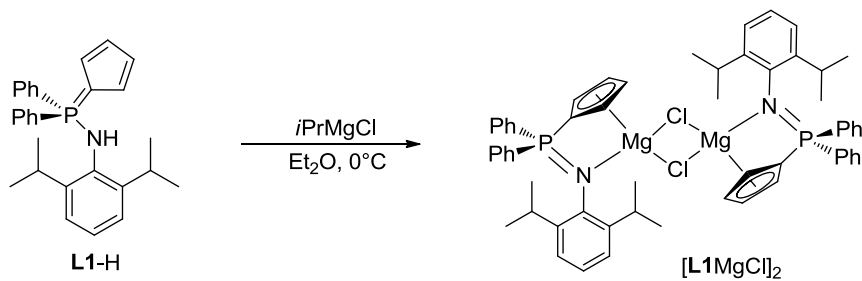
#### 9.1.1 Darstellung von $[\text{L1Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)]$



132 mg Magnesocen (854  $\mu\text{mol}$ , 1.20 eq) wurden in 10 mL Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 303 mg **L1-H** (712  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) portionsweise als Feststoff zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Suspension wurde über eine sehr feine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit 5 mL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde ein weißer Feststoff erhalten. Dieser ist schwerlöslich in Hexan, aber löslich in Benzol und Toluol.

**Ausbeute:** 180 mg (40%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.46 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 6H, *MeMeCH*), 1.22 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 6H, *MeMeCH*), 3.37 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2H, *Me*<sub>2</sub>*CH*), 6.34 (m, 5H, *H*<sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.36 (m, 2H, *H*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 6.84 (m, 4H, *m-Ph*), 6.97 (m, 2H, *p-Ph*), 7.02 (br s, 1H, *p-Dip*), 7.04 (m, 2H, *m-Dip*), 7.06 (m, 2H, *H*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 7.24 (m, 4H, *o-Ph*) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 22.5 (s, *MeMeCH*), 25.1 (s, *MeMeCH*), 28.7 (s, *Me*<sub>2</sub>*CH*), 94.3 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 113.3 Hz, *ipso-C*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 106.1 (s, *C*<sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub></sub>), 110.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 13.6 Hz, *C*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 122.7 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 15.9 Hz, *C*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 123.9 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 3.0 Hz, *m-Dip*), 124.5 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 3.8 Hz, *p-Dip*), 128.2 (überlagert mit Lösungsmittelsignal, *m-Ph*), 130.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 90.6 Hz, *ipso-Ph*), 131.9 (s,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.3 Hz, *p-Ph*), 133.1 (s,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.1 Hz, *o-Ph*), 139.8 (s,  $^2J_{\text{CP}}$  = 10.6 Hz, *ipso-Dip*), 145.7 (s,  $^3J_{\text{CP}}$  = 10.6 Hz, *o-Dip*) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 17.9 ppm. **CHN:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{MgNP}$ , MW: 513.94 g/mol. Berechnet: C, 79.46; H, 7.06; N, 2.73. Gefunden: C, 75.34; H, 6.96; N, 2.73. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 424 (48) [ $\text{L}^+$ ], 381 (20), 249 (34), 182 (100), 91 (8). **IR** (Nujol): 2955 (s), 2924 (s), 2854 (s), 1460 (m), 1377 (m), 1258 (w), 1206 (w), 1115 (m), 1055 (w), 1034 (m), 1015 (w), 1003 (w), 988 (w), 818 (w), 797 (m), 789 (m), 777 (m), 764 (w), 737 (m), 721 (m), 704 (w), 696 (w), 610 (w), 554 (w), 517 (w), 421 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .</sub>

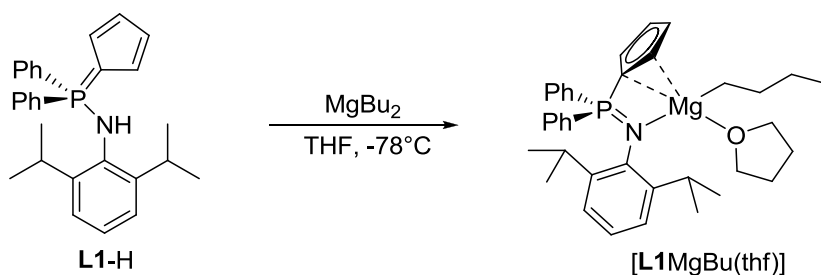
### 9.1.2 Darstellung von $[\text{L1MgCl}]_2$



2.50 g **L1-H** (5.88 mmol, 1.00 eq) wurden in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  2.55 mL einer etherischen *iPrMgCl*-Lösung (2.53 M, 6.46 mmol, 1.10 eq) zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und für weitere 4 h gerührt. Danach wurde über ein Umkehrfritte filtriert, der Rückstand mit  $2 \times 5$  mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und schließlich im FV getrocknet. Das gewünschte Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten. Dieser ist löslich in THF, sowie in chlorierten Lösungsmitteln. In aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sowie ACN ist der Feststoff schwerlöslich.

**Ausbeute:** 2.64 g (93%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ ):  $\delta$  = 0.69 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz, 12H, *Me*<sub>2</sub>*CH*), 3.68 (sept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 2H, *Me*<sub>2</sub>*CH*), 6.17 (br m, 4H, *H*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 6.92 (m, 3H, *m-/p-Dip*), 7.23-7.37 (m, 10H, *Ph*) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ ):  $\delta$  = 24.4 (s, *Me*<sub>2</sub>*CH*), 28.7 (s, *Me*<sub>2</sub>*CH*), 115.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 15.2 Hz, *C*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 117.5 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}}$  = 12.8 Hz, *C*<sub>C<sub>p</sub></sub>), 124.2 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 2.2 Hz, *p-Dip*), 124.4 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 3.2 Hz, *m-Dip*), 128.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 11.0 Hz, *m-Ph*), 131.4 (s, *p-Ph*), 134.5 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.2 Hz, *o-Ph*) ppm. Die Signale für die *ipso*-Kohlenstoffatome und das *o-Dip*-Kohlenstoffatom nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ ):  $\delta$  = 18.3 (60%), 18.8 (19%), 25.4 (21%) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 18.5 ppm.

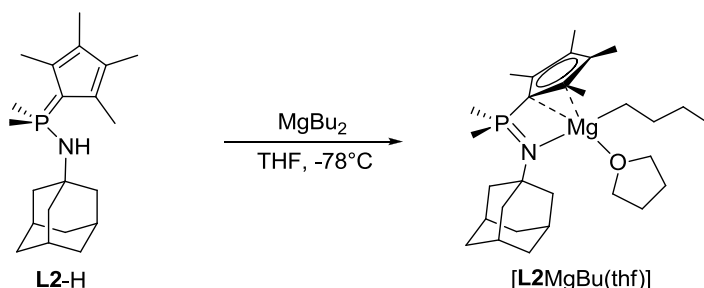
### 9.1.3 Darstellung von $[\text{L1MgBu}(\text{thf})]$



1.00 g **L1-H** (2.35 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  2.82 mL  $\text{MgBu}_2$ -Lösung (1.0 M in Heptan, 2.8 mmol, 1.2 eq) in einem Schub zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei eine braune Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt. Der weiße Rückstand wurde in 15 mL Pentan aufgeschlämmt, die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 15$  mL Pentan gewaschen. Das gelbe Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ein gelber Feststoff kristallisiert. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde die Substanz zunächst im FV, später im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz ist mäßig löslich in Pentan, gut löslich in Toluol, Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF. Selbst nach zehnstündigem Trocknen im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) konnte immer noch 1.00 eq THF im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektiert werden (Lösungsmittel:  $\text{d}^5\text{-Py}$ ).

**Ausbeute:** 500 mg (37%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.02$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 0.87 (br s, 12H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.26 (s, 4H, *thf*), 1.15 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 1.65 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 1.86 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 3.48 (s, 4H, *thf*), 3.74 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.70 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 6.91-6.97 (m, 4H, *m*-Ph), 7.00-7.03 (m, 2H, *p*-Ph), 7.07 (m, 3H, *m*-/*p*-Dip), 7.08-7.12 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.46-7.53 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.8$  (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 14.8 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 24.3 (br s,  $\text{CHMe}_2$ ), 25.4 (s, *thf*), 28.6 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 32.2 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 33.3 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 68.6 (s, *thf*), 95.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 136.7$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 112.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 119.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 15.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.9 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.9$  Hz, *p*-Dip), 124.0 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz, *m*-Dip), 128.2 (überlagert mit Lösungsmittelsignal, *m*-Ph), 131.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, *p*-Ph), 132.2 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 88.5$  Hz, *ipso*-Ph), 133.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.5$  Hz, *o*-Ph), 141.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.0$  Hz, *ipso*-Dip), 146.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz, *o*-Dip) ppm.  **$^{31}\text{P}$ -NMR** (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16.0$  ppm. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 872 (3), 425 (28), 410 (38), 382 (21), 360 (9), 281 (5), 250 (8), 207 (46), 176 (100), 162 (15). **CHN**:  $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{MgNOP}$ , MW: 578.06 g/mol. Berechnet: C, 76.88; H, 8.37; N, 2.42. Gefunden: C, 74.50; H, 7.32; N, 2.33. **IR** (ATR-FT): 3054 (w), 2959 (m), 2893 (m), 2864 (m), 2831 (m), 2775 (m), 1458 (w), 1431 (m), 1380 (w), 1357 (w), 1246 (w), 1221 (w), 1193 (m), 1103 (m), 1034 (s), 1019 (s), 974 (m), 919 (w), 866 (m), 821 (w), 790 (m), 749 (w), 713 (m), 690 (s), 622 (w), 607 (m), 594 (w), 551 (m), 540 (w), 517 (s), 488 (m), 467 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

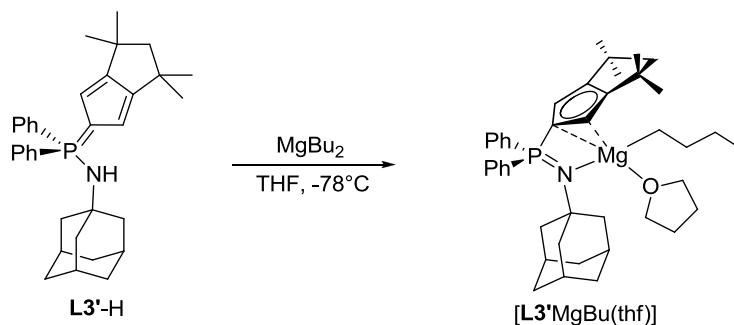
#### 9.1.4 Darstellung von $[\text{L2MgBu}(\text{thf})]$



750 mg **L2-H** (2.26 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  1.18 mL  $\text{MgBu}_2$ -Lösung (1.0 M in Heptan, 2.7 mmol, 1.2 eq) in einem Schub zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei eine farblose Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt. Der weiße Rückstand wurde in 15 mL Pentan aufgeschlämmt, die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen und schließlich im FV sowie später im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz ist schwerlöslich in Pentan, mäßig löslich in Toluol und Benzol, aber gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Pentan-Lösung bei  $-23^{\circ}\text{C}$  erhalten. Nach zehnstündigem Trocknen im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) wurden immer noch 0.5 eq THF im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektiert (Lösungsmittel:  $\text{d}^5\text{-Py}$ ).

**Ausbeute:** 500 mg (46%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> : d<sup>8</sup>-THF = 5 : 1):  $\delta$  = -0.42 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 1.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 1.47 (m, 4H, *thf*), 1.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.2 Hz, 6H, PMe<sub>2</sub>), 1.56 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 1.59 (s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.70 (s, 6H,  $\beta$ -Ad; überlagert 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 1.98 (s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 2.16 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 2.29 (s, 6H, Me<sub>Cp</sub>), 3.54 (m, 4H, *thf*) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> : d<sup>8</sup>-THF = 5 : 1):  $\delta$  = 7.6 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 11.6 (s, Me<sub>Cp</sub>), 14.4 (s, Me<sub>Cp</sub>), 14.6 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 21.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 54.5 Hz, PMe<sub>2</sub>), 25.9 (s, *thf*), 32.5 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 34.0 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 30.8 (s,  $\gamma$ -Ad), 36.9 (s,  $\delta$ -Ad), 48.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.2 Hz,  $\beta$ -Ad), 52.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.3 Hz,  $\alpha$ -Ad), 67.8 (s, *thf*), 90.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 127.5 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 112.3 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 14.3 Hz, C<sub>Cp</sub>), 121.0 (d, <sup>2/3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.2 Hz, C<sub>Cp</sub>) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> : d<sup>8</sup>-THF = 5 : 1):  $\delta$  = 9.2 ppm. **CHN:** C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>MgNOP, MW: 483.99 g/mol. Berechnet: C, 71.97; H, 10.41; N, 2.89. Gefunden: C, 67.45; H, 8.57; N, 2.84. **EI-MS** (70 eV): m/z (%) = 684 (78), 669 (13), 564 (13), 354 (60), 329 (44), 272 (14), 211 (100), 196 (78), 154 (43), 135 (69). **IR** (ATR-FT): 2902 (m), 2846 (m), 2153 (w), 2009 (s), 1444 (w), 1352 (w), 1297 (w), 1224 (s), 1168 (s), 1037 (m), 973 (w), 933 (w), 908 (w), 852 (m), 719 (w), 645 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 9.1.5 Darstellung von [L3'MgBu(*thf*)]

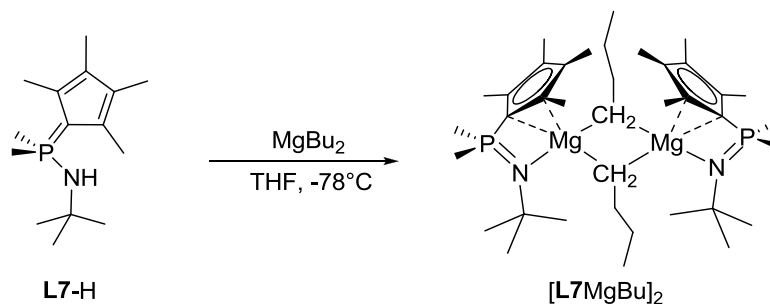


500 mg **L3'-H** (1.01 mmol, 1.0 eq) wurden in 30 mL THF gelöst und bei -78°C 2.21 mL MgBu<sub>2</sub>-Lösung (1.0 M in Heptan, 1.2 mmol, 1.2 eq) zügig zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei eine dunkle Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL Pentan aufgeschlämmt. Die überstehende klare Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit 2 × 10 mL Pentan gewaschen. Der hellbraune Rückstand wurde zunächst im FV und danach im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt ist schwerlöslich in aliphatischen, aber gut löslich in aromatischen Lösungsmittel sowie THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Selbst nach zehnstündigem Trocknen im Hochvakuum (10<sup>-5</sup> mbar) konnte immer noch 1.00 eq THF im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum detektiert werden (Lösungsmittel: d<sup>5</sup>-Py). Aus toluolischer Lösung bei -30°C wurden nach ca. zweiwöchiger Lagerung Einkristalle erhalten, die sich nach der Strukturlösung- und verfeinerung als das entsprechende thermische Zerfallsprodukt ([Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd)<sub>2</sub>Mg]) herausstellten.

**Ausbeute:** 280 mg (48%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.01 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 1.24 (s, 4H, *thf*), 1.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 1.51 (br s, 12H, CMe<sub>2</sub>), 1.55 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.87 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 1.93 (br s, 9H,  $\beta$ -/ $\gamma$ -Ad), 2.11-2.19 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 2.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.3 Hz, 1H, CHH), 2.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12.3 Hz, 1H, CHH), 3.50 (s, 4H, *thf*), 5.87 (s, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.07 (br m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 7.92-7.99 (br m, 4H, *o*-Ph) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.4 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 14.7 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 25.3 (s, *thf*), 30.8 (s,  $\gamma$ -Ad), 32.7 (s, CMe<sub>2</sub>), 33.1 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 33.9 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Mg), 36.7 (s,  $\delta$ -Ad), 39.9 (s, CMe<sub>2</sub>), 47.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz,  $\beta$ -Ad), 53.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.9 Hz,  $\alpha$ -Ad), 64.3 (s, CH<sub>2</sub>), 69.0 (s, *thf*), 98.6 (br m, CH<sub>Cp</sub>), 101.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 132.6 Hz, *ipso*-C<sub>Cp</sub>), 127.8 (überlagert mit Lösungsmittelsignal, *m*-Ph), 130.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, *p*-Ph), 133.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, *o*-Ph), 135.0 (d,

$^1J_{CP} = 84.7$  Hz, *ipso*-Ph), 146.9 (d,  $^3J_{CP} = 14.8$  Hz,  $C_{CP}$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 12.1$  ppm. **CHN**:  $C_{42}H_{58}MgNOP$ , MW: 648.19 g/mol. Berechnet: C, 77.82; H, 9.02; N, 2.16. Gefunden: C, 69.64; H, 7.76; N, 2.23. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 1013 (5), 584 (6), 518 (3), 495 (35), 480 (100), 438 (2), 351 (2), 335 (89), 278 (52), 258 (6), 207 (24), 183 (16), 135 (33), 94 (16), 78 (38), 43 (48). **IR** (ATR-FT): 2902 (s), 2847 (s), 2795 (m), 2135 (w), 1483 (w), 1452 (m), 1435 (m), 1370 (w), 1305 (w), 1162 (s), 1101 (m), 1056 (s), 1027 (s), 999 (w), 880 (w), 860 (m), 790 (w), 747 (m), 716 (s), 695 (s), 636 (m), 612 (w), 527 (m), 514 (s), 422 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.1.6 Darstellung von $[\text{L7MgBu}]_2$

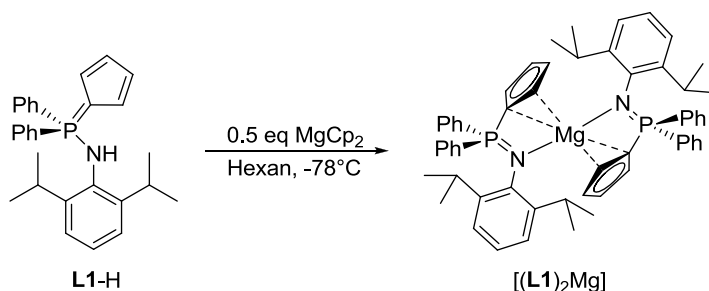


250 mg **L7-H** (987  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) wurden in 15 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  1.18 mL  $\text{MgBu}_2$ -Lösung (1.0 M in Heptan, 1.2 mmol, 1.2 eq) zügig zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei eine farblose Lösung entstand. Das Lösungsmittel sowie Reste an Heptan wurde im FV bei  $50^\circ\text{C}$  entfernt. Der weiße Rückstand wurde in 15 mL Pentan aufgeschlämmt, die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV, konnte kein Signal mehr für möglicherweise koordiniertes THF detektiert werden. Die Substanz ist schwerlöslich in Pentan, mäßig löslich in Toluol und Benzol, aber gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute**: 250 mg (76%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $C_6D_6$ :  $d^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = -0.34$  (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 1.18 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.21 (überlagert mit  $\text{CMe}_3$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 1.43 (d,  $^2J_{HP} = 12.1$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.59-1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 1.75-1.85 (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 2.31 (s, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $C_6D_6$ :  $d^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = 7.5$  (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 11.7 (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 14.4 (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 14.7 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 21.1 (d,  $^1J_{CP} = 54.7$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 32.7 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 34.0 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Mg}$ ), 34.6 (d,  $^3J_{CP} = 9.4$  Hz,  $\text{NCMe}_3$ ), 51.3 (d,  $^2J_{CP} = 8.1$  Hz,  $\text{NCMe}_3$ ), 89.5 (d,  $^1J_{CP} = 127.9$  Hz, *ipso*- $C_{Cp}$ ), 112.4 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 14.0$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 121.1 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 15.3$  Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $C_6D_6$ :  $d^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = 12.3$  ppm. **CHN**:  $C_{38}H_{70}Mg_2N_2P_2$ , MW: 665.53 g/mol. Berechnet: C, 65.58; H, 10.60; N, 4.21. Gefunden: C, 62.06; H, 9.74; N, 4.05. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 281 (12), 267 (4), 207 (100), 191 (15), 184 (8), 133 (11). **IR** (ATR-FT): 2950 (w), 2906 (w), 2854 (w), 1453 (w), 1417 (w), 1384 (w), 1372 (w), 1358 (w), 1299 (m), 1229 (w), 1209 (s), 1145 (w), 1107 (s), 1056 (w), 1031 (w), 998 (w), 980 (w), 940 (m), 904 (m), 855 (m), 845 (m), 766 (w), 750 (m), 724 (w), 548 (w), 538 (w), 500 (m), 449 (w), 426 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 9.2 Metallocenartige Verbindungen

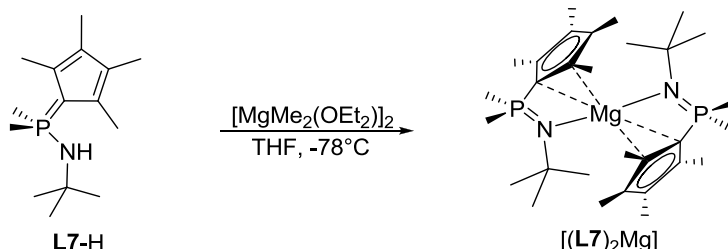
### 9.2.1 Darstellung von $[(\mathbf{L1})_2\text{Mg}]$



116 mg Magnesocen ( $751 \mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden in 10 mL Hexan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 639 mg **L1-H** ( $1.50 \text{ mmol}$ , 2.00 eq) portionsweise als Feststoff zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Die Suspension wurde über eine Umkehrfritte filtriert und der Rückstand mit 10 mL Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im FV wurde ein blassgelber Feststoff erhalten. Dieser ist unlöslich in Hexan, aber löslich in Benzol und Toluol. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Benzol bei  $+4^\circ\text{C}$  erhalten.

**Ausbeute:** 352 mg (42%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.45$  (br m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 0.60 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 0.68 (br m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.47 (br m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 1.68 (br m, 3H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.38 (br m, 1H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 3.51 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 4.25 (br m, 1H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.44 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.48 (br m, 2H, *m*-Dip), 6.51 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.63 (m, 1H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.70 (br s, 1H, *p*-Dip), 6.87 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.96–7.02 (m, 4H, *m*-Ph), 7.08 (m, 2H, *p*-Ph), 7.16 (br s, 2H, *m*-Dip), 7.19–7.23 (m, 4H, *o*-Ph), 7.30 (br s, 6H, *m*/*p*-Ph; 1H, *p*-Dip), 7.35–7.41 (m, 4H, *o*-Ph), 7.56 (br m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.3$  (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 22.5 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 25.2 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 30.2 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 32.0 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 44.8 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 106.1 (br s,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 110.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 121.9 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 122.8 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 15.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 123.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.6 \text{ Hz}$ , *Ar*), 124.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.4 \text{ Hz}$ , *Ar*), 129.4 (s, *Ar*), 130.6 (s, *Ar*), 131.5 (s, *Ar*), 131.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.6 \text{ Hz}$ , *Ar*), 132.6 (s, *Ar*), 133.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 9.7 \text{ Hz}$ , *Ar*), 135.8 (s, *Ar*), 145.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 6.0 \text{ Hz}$ , *Ar*) ppm. Die Signale der *ipso*-C-Atome sind im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht zu beobachten.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.9$  (50%), 19.9 (50%) ppm. **CHN:**  $\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{MgN}_2\text{P}_2$ , MW: 873.38 g/mol. Berechnet: C, 79.76; H, 7.16; N, 3.21. Gefunden: C, 78.81; H, 7.18; N, 2.83. **ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 867.5 (50), 508.3 (10), 442.2 (7), 426.2 (100)  $[\text{L}+\text{H}^+]$ .

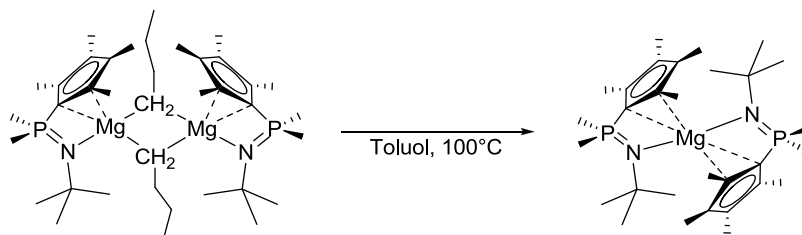
### 9.2.2 Darstellung von $[(\mathbf{L7})_2\text{Mg}]$



507 mg  $[\text{MgMe}_2(\text{OEt}_2)]_2$  ( $1.97 \text{ mmol}$ , 1.00 eq) wurden in 15 mL THF aufgeschlämmt und bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 500 mg **L7-H** ( $1.97 \text{ mmol}$ , 1.00 eq) als Feststoff zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde vollständig eingeeengt, in 15 mL Pentan aufgeschlämmt und über eine Umkehrfritte filtriert. Der weiße Rückstand wurde mit  $2 \times 10 \text{ mL}$  Pentan gewaschen und schließlich im FV getrocknet.

**Ausbeute:** 250 mg (48%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\text{d}^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = 1.19$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.47 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.1$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.16 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\text{d}^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = 11.7$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.6 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 21.0 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 54.4$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 25.8 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 34.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ) ppm. Die Signale der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\text{d}^8\text{-THF} = 5 : 1$ ):  $\delta = 13.3$  ppm. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 269 (13), 253 (39), 238 (6), 196 (26), 134 (100), 124 (35), 118 (45), 105 (34), 97 (35), 71 (83).

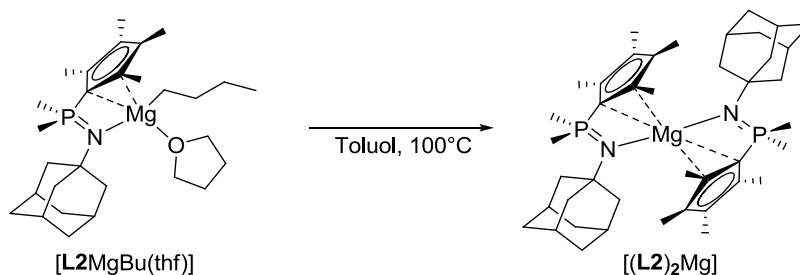
Die gleiche Verbindung wurde durch thermischen Zerfall der Verbindung  $[\text{L7MgBu}]_2$  erhalten.



Dazu wurden 20 mg  $[\text{L7MgBu}]_2$  (0.03 mmol) in 0.6 mL  $\text{d}^8\text{-Toluol}$  gelöst und die Reaktionsmischung für 16 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Lösung wurde dann NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ):  $\delta = 1.16$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.37 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 12.1$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.27 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ):  $\delta = 14.3$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.5 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 20.9 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 54.6$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 25.1 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 34.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.3$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ) ppm. Die Signale der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ):  $\delta = 10.5$  ppm.

### 9.2.3 Darstellung von $[(\text{L2})_2\text{Mg}]$



20 mg  $[\text{L2MgBu}(\text{thf})]$  (40  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.6 mL  $\text{d}^8\text{-Toluol}$  gelöst und für 16 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Lösung wurde dann NMR-spektroskopisch untersucht. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus benzolischer Lösung bei  $+4^\circ\text{C}$  erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ):  $\delta = 1.42$  (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.2$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.60 (m, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.81 (m, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 2.04 (m, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 2.25 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.33 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ):  $\delta = 14.0$  (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 14.5 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 20.5 (überlagert mit Lösungsmittelsignal,  $\text{PMe}_2$ ), 25.7 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 30.8 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 36.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.6$  Hz,  $\beta\text{-Ad}$ ), 48.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.6$  Hz  $\alpha\text{-Ad}$ ) ppm. Die Signale der  $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatome konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ):  $\delta = 10.5$  ppm.

### 9.3 Thermische Zersetzung der CpPN-MgBu-Halbsandwich-Komplexe

Jeweils 20 mg der entsprechenden Verbindung wurden in einem NMR-Rohr in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst/suspendiert und für 2.5 h auf 80°C erhitzt.

**Tabelle 3:** Thermische Zersetzung der CpPN-MgBu-Halbsandwich-Komplexe.

	Zersetzungsgrad <sup>1</sup>	$\delta$ / ppm (neues Signal)
$[(C_5H_4PPh_2NDip)MgBu(thf)]$	74%	18.6
$[(C_5Me_4PMe_2NAd)MgBu(thf)]$	21%	13.2
$[(Cp^{TM}PPh_2NAd)MgBu(thf)]$	61%	14.7
$[(C_5Me_4PMe_2NtBu)MgBu]_2$	15%	13.4

<sup>1</sup> = Integralanteil des Zersetzungsproduktes im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

### 9.4 Umsetzung mit Hydroaminierungssubstraten

#### 9.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das Hydroaminierungssubstrat und der Mg-Komplex wurden jeweils auf der Ultramikrofeinwaage in ein kleines Glasgefäß eingewogen. Das Amin wurde mit 2 × 0.3 mL deuteriertem Lösungsmittel in das Glasgefäß überführt, indem sich der entsprechende Komplex befand. Die Reaktionsmischung wurde in ein NMR-Rohr überführt, kräftig durchmischt und anschließend NMR-spektroskopisch analysiert.

#### 9.4.2 Umsetzung von [L7MgBu]<sub>2</sub> mit 2,2-Dimethyl-(bzw. Diphenyl-)pent-4-en-1-amin

##### a) 4 eq 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT

21.4 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (189 μmol, 3.95 eq)

31.9 mg [L7MgBu]<sub>2</sub> (47.9 μmol, 1.00 eq)

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 11.6 (77%), 13.1 (23%) ppm.

##### b) 4 eq 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin, d<sup>5</sup>-Py, RT

25.1 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (221 μmol, 3.96 eq)

37.1 mg [L7MgBu]<sub>2</sub> (55.8 μmol, 1.00 eq)

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, d<sup>5</sup>-Py):  $\delta$  = 12.5 (68%), 13.9 (32%) ppm.

##### c) 10 eq 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin, d<sup>8</sup>-Toluol, 100°C, 1 h

34.1 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (301 μmol, 10.0 eq)

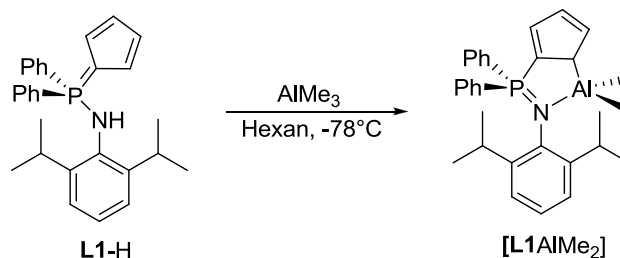
20.0 mg [L7MgBu]<sub>2</sub> (30.1 μmol, 1.00 eq)

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, d<sup>8</sup>-Toluol):  $\delta$  = 8 Signale zwischen 9.6-13.3 ppm.



d) 10.0 eq 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin, d<sup>8</sup>-Toluol, RT71.4 mg 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (301  $\mu\text{mol}$ , 10.0 eq)20.0 mg [**L7**MgBu]<sub>2</sub> (30.1  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)Nach 1 h war das Substrat gemäß <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Analyse vollständig zyklisiert.<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, d<sup>8</sup>-Toluol):  $\delta$  = 7 Signale zwischen 10.2-13.2 ppm.9.4.3 Umsetzung von [**L2**MgBu(thf)] mit 2,2-Dimethyl (bzw. Diphenyl-)pent-4-en-1-amina) 2 eq 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT21.4 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (189  $\mu\text{mol}$ , 3.95 eq)31.9 mg [**L2**MgBu(thf)] (47.9  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 11.3 (81%), 13.0 (19%) ppm.b) 5 eq 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin, d<sup>8</sup>-Toluol, 100°C, 1 h20 mg 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin (207  $\mu\text{mol}$ , 5.0 eq)20.0 mg [**L2**MgBu(thf)] (41.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, d<sup>8</sup>-Toluol):  $\delta$  = 12.4 [Metalloen] ppm.c) 10.0 eq 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin, d<sup>8</sup>-Toluol, RT, 1 h49.0 mg 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin (207  $\mu\text{mol}$ , 5.10 eq)20.0 mg [**L2**MgBu(thf)] (41.3  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, d<sup>8</sup>-Toluol):  $\delta$  = 10.5 (19%), 10.6 (42%), 13.1 (39%) ppm.

## 10 CpPN-Aluminium-Komplexe

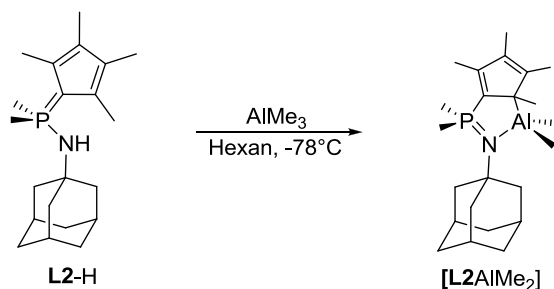
10.1 Darstellung von [**L1**AlMe<sub>2</sub>]

500 mg **L1**-H (1.18 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Pentan aufgeschlämmt und bei -78°C 1.23 mL einer toluolischen AlMe<sub>3</sub>-Lösung (1.43 M, 1.76 mmol, 1.50 eq) zügig zugegeben. Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei eine gelbe Suspension erhalten wurde. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges AlMe<sub>3</sub> wurden im FV entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in 10 mL

Pentan aufgeschlämmt, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und dann über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 10\text{ mL}$  auf  $-78^{\circ}\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen und dann im FV getrocknet. Das Produkt ist schwerlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln, aber gut löslich in Benzol und Toluol.

**Ausbeute:** 490 mg (86%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.24$  (s, 6H,  $\text{AlMe}_2$ ), 0.49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 3.77 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$ ,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.71 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.98–7.04 (m, 6H, *m*/*p*-Ph), 7.13 (m, 2H, *m*-Dip), 7.20 (m, 1H, *p*-Dip), 7.36 (m, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 7.51–7.57 (m, 4 H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -6.9$  (s,  $\text{AlMe}_2$ ), 22.6 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 26.7 (s,  $\text{MeMeCH}$ ), 28.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 109.0 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 8.8\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 124.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.1\text{ Hz}$ , *m*-Dip), 126.1 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.5\text{ Hz}$ , *p*-Dip), 128.3 (überlagert mit Lösungsmittelsignal,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.5 (überlagert mit Lösungsmittelsignal, *m*-Ph), 132.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.6\text{ Hz}$ , *p*-Ph), 134.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.2\text{ Hz}$ , *o*-Ph), 147.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.3\text{ Hz}$ , *o*-Dip) ppm. Die Signale der *ipso*-C-Atome konnten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.3\text{ ppm}$ .  **$^{27}\text{Al-NMR}$**  (130.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 72.7$  (stark verbreitert: 10–160) ppm.  **$^{27}\text{Al-NMR}$**  (130.3 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ; 193 K):  $\delta = 67.1\text{ ppm}$  (stark verbreitert: 10–160 ppm).  **$^{27}\text{Al-NMR}$**  (130.3 MHz,  $\text{d}^8\text{-Toluol}$ ; 353 K):  $\delta = 151.2\text{ ppm}$  (stark verbreitert: 35–170 ppm). **CHN:**  $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{AlNP}$ , MW: 481.59 g/mol. Berechnet: C, 70.56; H, 9.31; N, 3.92. Gefunden: C, 67.86; H, 7.60; N, 2.58. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 425 (100.0) [ $\text{L}^+$ ], 410 (47), 382 (50), 250 (33), 185 (53). **IR** (Nujol): 3146 (w), 2961 (s), 2924 (s), 2361 (w), 1589 (w), 1227 (m), 799 (s), 694 (m), 519 (w), 440 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 10.2 Darstellung von $[\text{L2AlMe}_2]$

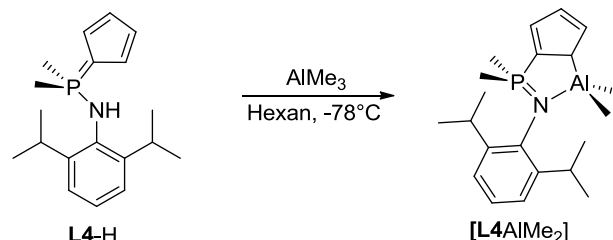


500 mg **L2-H** (1.51 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Pentan aufgeschlämmt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  1.59 mL einer toluolischen  $\text{AlMe}_3$ -Lösung zügig zugegeben (1.43 M, 1.51 mmol, 1.50 eq). Es wurde auf RT erwärmt und dann 16 h gerührt, wobei sich ein blassrosafarbener Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges  $\text{AlMe}_3$  wurden im FV entfernt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde in 5 mL Pentan aufgeschlämmt, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und über eine Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 5\text{ mL}$  auf  $-78^{\circ}\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen und dann im FV getrocknet. Das Produkt ist mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, aber gut löslich in Benzol und Toluol.

**Ausbeute:** 380 mg (65%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.49$  (s, 6H,  $\text{AlMe}_2$ ), 1.17 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 12.3\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 1.50 (br s, 6H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.70 (br s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.89 (br s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 2.12 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 2.21 (s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.3$  (s,  $\text{AlMe}_2$ ), 11.7 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 15.3 (s,  $\text{Me}_{\text{Cp}}$ ), 20.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 53.5\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}_2$ ), 30.4 (s,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 36.5 (s,  $\delta\text{-Ad}$ ), 46.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.4\text{ Hz}$ ,  $\beta\text{-Ad}$ ), 53.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.0\text{ Hz}$ ,  $\alpha\text{-Ad}$ ), 118.3 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 10.5\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 131.6 (d,  $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.8\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Das Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Atom konnte im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.7\text{ ppm}$ .  **$^{27}\text{Al-NMR}$**  (130.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.3$  (stark verbreitert: 50–180) ppm. **CHN:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{AlNP}$ , MW: 387.52 g/mol. Berechnet: C, 71.29; H, 10.14; N,

3.61. Gefunden: C, 70.13; H, 9.56; N, 3.41. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 372 (90), 331 (21) [ $L^+$ ], 211 (53), 196 (29), 135 (42).

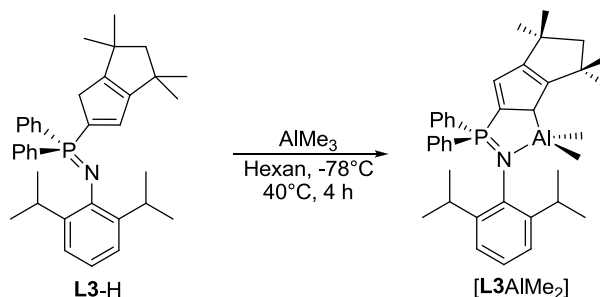
### 10.3 Darstellung von $[L4AlMe_2]$



1.11 mL einer toluolischen  $AlMe_3$ -Lösung (1.43 M, 1.59 mmol, 1.50 eq) wurden mit 10 mL Hexan vermischt und bei  $-78^\circ C$  wurden 325 mg **L4-H** (1.08 mmol, 1.00 eq) portionsweise als Feststoff zugegeben. Es wurde über Nacht auf RT erwärmt. Dabei bildete sich eine beige-farbene Lösung. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges  $AlMe_3$  wurden im FV entfernt. Der Rückstand wurde mit  $2 \times 5$  mL auf  $-78^\circ C$  temperiertem Pentan gewaschen und dann im FV getrocknet. Der beige-farbene Feststoff ist mäßig löslich in Hexan und gut löslich in Toluol und Benzol.

**Ausbeute:** 280 mg (72%).  **$^1H$ -NMR** (300.1 Hz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -0.70 (s, 6H,  $AlMe_2$ ), 0.95 (d,  $^2J_{HP}$  = 12.6 Hz, 6H,  $PMe_2$ ), 1.13 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.6 Hz, 6H, MeMeCH), 1.20 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.6 Hz, 6H, MeMeCH), 3.46 (sept,  $^3J_{HH}$  = 6.6 Hz, 2H,  $Me_2CH$ ), 6.40 (m, 2H,  $H_{Cp}$ ), 7.06 (m, 3H, *m*/*p*-Dip), 7.09 (m, 2H,  $H_{Cp}$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -10.6 (s,  $AlMe_2$ ), 14.6 (d,  $^2J_{CP}$  = 61.8 Hz,  $PMe_2$ ), 23.6 (s, MeMeCH), 26.9 (s, MeMeCH), 27.9 (s,  $Me_2CH$ ), 105.1 (d,  $^3J_{CP}$  = 15.9 Hz,  $C_{Cp}$ ), 108.8 (d,  $^1J_{CP}$  = 124.6 Hz,  $C_{Cp}$ ), 124.5 (d,  $^4J_{CP}$  = 3.0 Hz, *m*-Dip), 126.0 (d,  $^5J_{CP}$  = 3.8 Hz, *p*-Dip), 127.5 (d,  $^2J_{CP}$  = 14.4 Hz,  $C_{Cp}$ ), 136.0 (d,  $^2J_{CP}$  = 7.6 Hz, *ipso*-Dip), 147.2 (d,  $^3J_{CP}$  = 5.3 Hz, *o*-Dip) ppm.  **$^{31}P$ -NMR** (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 25.3 ppm.  **$^{27}Al$ -NMR** (130.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 134.5 (stark verbreitert: 50-180) ppm.  **$^{27}Al$ -NMR** (130.3 MHz,  $d^8$ -Toluol; 193 K):  $\delta$  = 153.6 (stark verbreitert: 60-120) ppm.  **$^{27}Al$ -NMR** (130.3 MHz,  $d^8$ -Toluol; 353 K):  $\delta$  = 56.4 (stark verbreitert: 80-180) ppm. **CHN:**  $C_{21}H_{33}AlNP$ , MW: 357.45 g/mol. Berechnet: C, 70.56; H, 9.31; N, 3.92. Gefunden: C, 64.72; H, 8.52; N, 3.76. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 301 (91) [ $L^+$ ], 286 (100), 258 (96), 176 (75), 162 (51), 111 (63). **IR** (Nujol): 2955 (s), 2924 (s), 2854 (s), 1460 (s), 1377 (s), 1366 (m), 1311 (w), 1194 (w), 1184 (w), 1165 (w), 1107 (w), 1076 (w), 1024 (w), 1041 (m), 997 (m), 947 (w), 885 (w), 866 (w), 833 (w), 818 (w), 797 (w), 740 (w), 721 (w), 664 (w), 571 (w), 480 (w), 426 (m), 420 (m)  $cm^{-1}$ .

### 10.4 Darstellung von $[L3AlMe_2]$

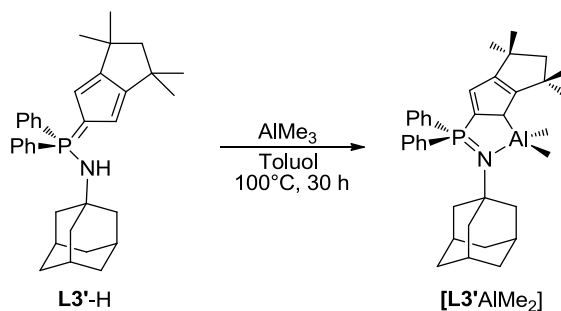


500  $\mu L$  einer toluolischen  $AlMe_3$ -Lösung (1.43 M, 715  $\mu mol$ , 1.99 eq) wurden mit 7 mL Hexan vermischt und bei  $-78^\circ C$  wurden 188 mg **L3-H** (360  $\mu mol$ , 1.00 eq) als Feststoff langsam zugegeben.

Die gelbe Suspension wurde über Nacht auf RT erwärmt und für 4 h bei 45°C erhitzt. Dabei kam es zur Bildung einer dunkelgelben Lösung. Beim Abkühlen auf RT scheidete sich ein weißer Niederschlag ab. Das Lösungsmittel und überschüssiges  $\text{AlMe}_3$  wurde im Feinvakuum entfernt und der weiße Rückstand schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist gut löslich in Benzol und mäßig löslich in Hexan. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei -30°C aus Hexan erhalten.

**Ausbeute:** 220 mg (97%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -0.36 (s, 6H,  $\text{AlMe}_2$ ), 0.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H,  $\text{MeMeCH}$ ), 1.46 (s, 6H,  $\text{MeMeC}$ ), 1.55 (s, 6H,  $\text{MeMeC}$ ), 2.26 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.63 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 6.11 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 2.7$  Hz, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.82 (m, 4H, *m*-Ph), 6.94 (m, 2H, *p*-Ph), 7.00 (br s, 1H, *p*-Dip), 7.06 (m, 2H, *m*-Dip), 7.43 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -8.6 (s,  $\text{AlMe}_2$ ), 22.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 26.6 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 28.7 (s,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ), 31.9 (s,  $\text{MeMeC}$ ), 32.2 (s,  $\text{MeMeC}$ ), 40.6 (s,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 63.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 99.1 ( $\text{CH}_{\text{Cp}}$ , Detektion ausschließlich über HMQC), 124.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *m*-Dip), 125.9 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *p*-Dip), 128.5 (*m*-Ph, überlagert mit Lösungsmittelsignal), 129.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 92.4$  Hz, *ipso*-Ph), 132.2 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.3$  Hz, *p*-Ph), 134.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, *o*-Ph), 137.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz, *ipso*-Dip), 147.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz, *o*-Dip), 158.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 14.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ) ppm. Es konnte kein Signal für das *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ -Kohlenstoffatom detektiert werden.  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 21.7 ppm.  **$^{27}\text{Al-NMR}$**  (130.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 64.3 (stark verbreitert: 0-120) ppm. **CHN:**  $\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{AlPN}$ , MW: 577.76 g/mol. Berechnet: C, 79.00; H, 8.55; N, 2.42. Gefunden: C, 76.81; H, 8.42; N, 2.20. **EI-MS** (70 eV): *m/z* (%) = 521 (79) [ $\text{L}^+$ ], 506 (100), 478 (14), 360 (38). **IR** (Nujol): 2924 (s), 1437 (m), 1186 (w), 1109 (w), 1101 (w), 1045 (m), 970 (w), 837 (w), 750 (w), 712 (w), 656 (w), 513 (w), 436 (w), 403 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 10.5 Darstellung von $[\text{L3}'\text{AlMe}_2]$

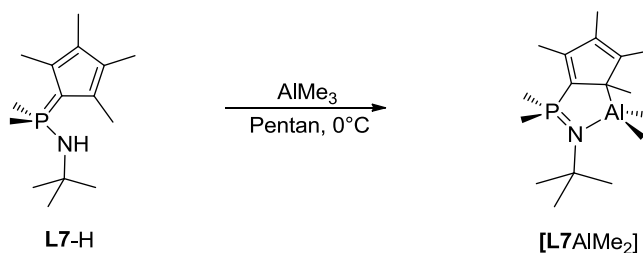


2.47 mL einer 1.43 M toluolischen  $\text{AlMe}_3$ -Lösung (3.53 mmol, 2.51 eq) wurden mit 10 mL Toluol vermischt und bei 0°C wurden 700 mg  $\text{L3}'\text{-H}$  (1.41 mmol, 1.00 eq) als Feststoff langsam zugegeben. Die dunkle Lösung wurde innerhalb weniger Stunden auf RT erwärmt und dann 30 h bei 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges  $\text{AlMe}_3$  wurden im FV entfernt und der hellbraune Rückstand schließlich im FV getrocknet. Die Substanz ist löslich in Toluol und Benzol, sowie mäßig löslich in Hexan. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei -8°C aus Hexan erhalten.

**Ausbeute:** 551 mg (69%).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -0.29 (s, 6H,  $\text{AlMe}_3$ ), 1.38 (br s, 6H,  $\delta$ -Ad), 1.41 (s, 6H,  $\text{MeMeC}$ ), 1.50 (s, 6H,  $\text{MeMeC}$ ), 1.78 (s, 3H,  $\gamma$ -Ad), 1.99 (s, 6H,  $\beta$ -Ad), 2.21 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.66 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 3.0$  Hz, 2H,  $H_{\text{Cp}}$ ), 6.98-7.04 (m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 7.83-7.90 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -6.5 (s,  $\text{AlMe}_2$ ), 30.5 (s,  $\gamma$ -Ad), 32.0 (s,  $\text{MeMeC}$ ), 32.2 (s,  $\text{MeMeC}$ ), 36.3 (s,  $\delta$ -Ad), 40.4 (s,  $\text{Me}_2\text{C}$ ), 45.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz,  $\beta$ -Ad), 55.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.9$  Hz,  $\alpha$ -Ad), 63.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 97.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ), 111.8 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 125.8$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Cp}}$ ), 128.3 (überlagert mit

Lösungsmittelsignal, *m*-Ph), 131.6 (d,  $^1J_{CP} = 90.0$  Hz, *ipso*-Ph), 131.8 (d,  $^4J_{CP} = 3.0$  Hz, *p*-Ph), 133.7 (d,  $^2J_{CP} = 10.6$  Hz, *o*-Ph), 155.3 (d,  $^3J_{CP} = 14.3$  Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.9$  ppm.  $^{27}\text{Al}$ -NMR (130.3 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol):  $\delta = 51.6$  (stark verbreitert: 0-100) ppm. **CHN**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{AlPN}$ , MW: 551.72 g/mol. Berechnet: C, 78.37; H, 8.59; N, 2.54. Gefunden: C, 72.32; H, 7.56; N, 2.00. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 495 (21) [ $\text{L}^+$ ], 480 (100), 346 (13), 335 (9), 183 (9). **IR** (Nujol): 3057 (w), 2959 (s), 2924 (s), 1404 (w), 1308 (w), 1182 (w), 1169 (w), 872 (w), 747 (w), 694 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

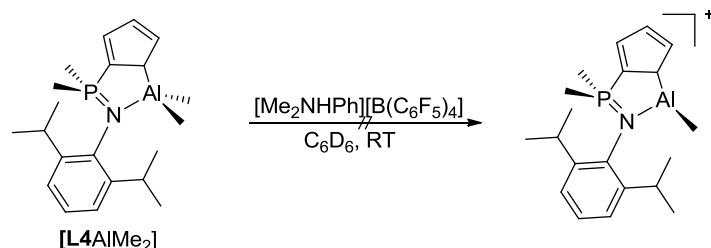
## 10.6 Darstellung von $[\text{L7AlMe}_2]$



4.15 mL einer toluolischen  $\text{AlMe}_3$ -Lösung (1.43 M, 5.93 mmol, 1.50 eq) wurden mit 25 mL Pentan vermischt und bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 1.00 g **L7-H** (3.95 mmol, 1.00 eq) als Feststoff portionsweise zugegeben. Es kam zu spontaner Gasentwicklung und zur Bildung einer beigefarbenen Lösung. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h auf RT erwärmt und dann das Lösungsmittelvolumen auf die Hälfte reduziert. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisierte innerhalb von Stunden ein farbloser, kristalliner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit  $2 \times 10$  mL auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiertem Pentan gewaschen. Die vereinigten Dekantate wurden im FV getrocknet. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der schwerlöslich in Hexan, aber sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. In benzolischer Lösung ist die Verbindung nach zweistündigem Erhitzen auf  $50^\circ\text{C}$  zu 12% zersetzt. Nach weiteren 2 h bei  $80^\circ\text{C}$  ist die Verbindung zu 15% zersetzt.

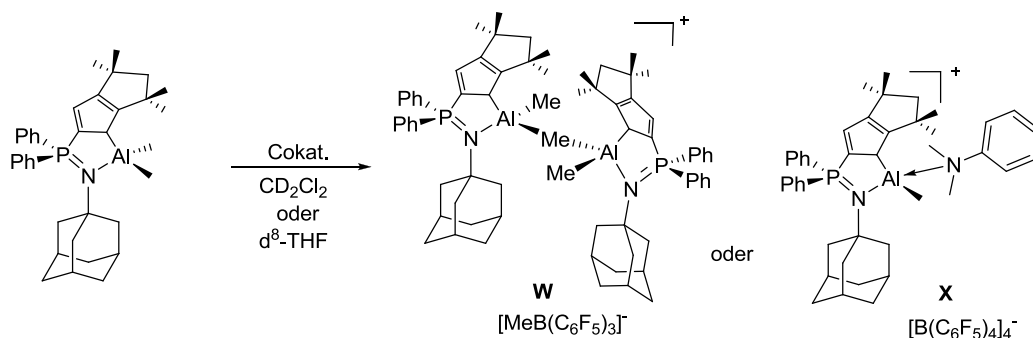
**Ausbeute:** 856 mg (70%).  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.55$  (s, 6H,  $\text{AlMe}_2$ ), 0.65 (d,  $^4J_{HP} = 0.7$  Hz, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.14 (d,  $^2J_{HP} = 12.5$  Hz, 6H,  $\text{PMe}_2$ ), 2.11 (d,  $^4J_{HP} = 1.2$  Hz, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 2.16 (s, 6H,  $\text{Me}_{Cp}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -7.4$  (s,  $\text{AlMe}_2$ ), 11.7 (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 15.2 (s,  $\text{Me}_{Cp}$ ), 19.6 (d,  $^1J_{CP} = 54.1$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ), 33.2 (d,  $^3J_{CP} = 7.4$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 52.5 (d,  $^2J_{CP} = 5.7$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 117.7 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 10.8$  Hz,  $C_{Cp}$ ), 131.8 (d,  $^{2/3}J_{CP} = 13.7$  Hz,  $C_{Cp}$ ) ppm. Das Signal für das *ipso*- $C_{Cp}$ -Atom konnte nicht detektiert werden.  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 22.6$  ppm.  $^{27}\text{Al}$ -NMR (130.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 63.9 (40%, stark verbreitert: 20-120), 155.5 (60%, stark verbreitert: 120-190) ppm.  $^{27}\text{Al}$ -NMR (130.3 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol; 193 K):  $\delta = 62.5$  (stark verbreitert: 0-110) ppm.  $^{27}\text{Al}$ -NMR (130.3 MHz,  $\text{d}^8$ -Toluol; 353 K):  $\delta = 155.9$  (stark verbreitert: 140-170) ppm. **CHN**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{AlNP}$ , MW: 309.41 g/mol. Berechnet: C, 65.99; H, 10.75; N, 4.53. Gefunden: C, 63.98; H, 10.35; N, 4.59. **EI-MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 319 (1) [ $\text{M}^+$ ], 309 (10), 294 (100), 253 (43) [ $\text{L}^+$ ], 238 (71), 222 (8), 196 (17), 182 (4), 133 (43), 118 (28), 105 (13), 76 (23). **HR-EI-MS** (70 eV): berechnet: 309.21658, gefunden: 309.2170. **IR** (ATR-FT): 2967 (m), 2907 (m), 2854 (m), 1452 (w), 1419 (w), 1389 (w), 1362 (w), 1289 (m), 1233 (w), 1200 (m), 1175 (m), 1135 (w), 1081 (m), 1029 (m), 942 (m), 909 (m), 858 (s), 770 (m), 734 (m), 688 (m), 657 (s), 615 (w), 578 (m), 547 (w), 494 (w), 460 (w), 423 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 10.7 Versuch der Darstellung kationischer Spezies

10.7.1 Versuchte Darstellung von  $[\mathbf{L4AlMe}][\text{BAr}^{\text{F}}]$ 

22.9 mg  $[\mathbf{L4AlMe}_2]$  (64.1  $\mu\text{mol}$ , 1.15 eq) und 44.8 mg  $[\text{Me}_2\text{NHPh}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (56.0  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) wurden auf der Ultramikrofeinwaage in ein Glasgefäß eingewogen und mit 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  in ein NMR-Rohr überführt. Bei RT wurde das Reaktionsgemisch 30 sec geschüttelt. Dabei hatten sich zwei miteinander nicht mischbare Phasen gebildet. Die Benzol-Phase wurde mit Hilfe einer Spritze abgezogen und das zurückgebliebene, blassgelbe Öl NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 25.6$  (6%), 28.6 (43%), 29.9 (9%), 34.0 (3%), 34.1 (30%), 34.3 (9%) ppm.

10.7.2 Darstellung von  $[(\mathbf{L3'})\text{AlMe}][\text{BAr}^{\text{F}}]$  und  $[(\mathbf{L3'})\text{AlMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 

Etwa 15 mg  $[(\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{AlMe}_2]$  (1.0 eq) wurden mit 1.0 eq Cokatalysator auf der Ultramikrofeinwaage in ein Glasgefäß eingewogen und mit  $2 \times 0.3$  mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (bzw.  $\text{d}^8$ -THF) in ein NMR-Rohr überführt. Die Reaktionsmischung wurde kräftig durchmischt und dann NMR-spektroskopisch untersucht.

a) 15.03 mg  $[\mathbf{L3'}\text{AlMe}_2]$  (29.4  $\mu\text{mol}$ ); 14.11 mg BCF (27.6  $\mu\text{mol}$ );  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.56$  (s, 6H,  $\text{AlMe}$ ), 0.25 (s, 3H,  $\text{AlMe}$ ), 0.50 (br s, 3H,  $\text{BMe}$ ), 1.22 (s, 6H,  $\text{MeMeC}$ ), 1.25 (s, 6H,  $\text{MeMeC}$ ), 1.46 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.7$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.58 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 12.7$  Hz, 3H,  $\delta\text{-Ad}$ ), 1.90 (s, 6H,  $\beta\text{-Ad}$ ), 1.96 (s, 3H,  $\gamma\text{-Ad}$ ), 2.37 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.40 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 3.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Cp}}$ ), 7.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 1H,  $p\text{-Ph}$ ), 7.26 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 1H,  $p\text{-Ph}$ ), 7.65-7.68 (m, 2H,  $m\text{-Ph}$ ), 7.75-7.80 (m, 2H,  $m\text{-Ph}$ ), 7.87-7.94 (m, 4H,  $o\text{-Ph}$ ) ppm. ( $\mathbf{W}$ )  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta =$  zu niedrige Intensität.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 18.8$  (16%), 21.2 (Integralanteil 84%) ppm. ( $\mathbf{W}$ )  $^{19}\text{F}$ -NMR (188.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -128.1$  (BCF), -133.1 (d,  $^3J_{\text{FF}} = 22.8$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -143.7 (BCF), -161.0 (BCF), -165.3 (m,  $^3J_{\text{FF}} = 18.8$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{F}_5$ ), -167.8 (br m,  $m\text{-C}_6\text{F}_5$ ) ppm. ( $\mathbf{W}$ )

b) 15.36 mg [L3'AlMe<sub>2</sub>] (29.7 μmol); 24.13 mg [Me<sub>2</sub>NHPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (30.1 μmol);  
CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 21.8 (11%), 23.9 (89%) ppm. (X) <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.12 (s, 3H, AlMe), 1.16 (s, 6H, MeMeC), 1.19 (s br, 6H, β-Ad), 1.28 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Hz, 3H, δ-Ad), 1.34 (s, 3H, MeMeC), 1.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.7 Hz, 3H, δ-Ad), 1.46 (s, 3H, MeMeC), 1.68 (s, 3H, γ-Ad), 2.34 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.20 (s, 6H, Me<sub>2</sub>NPh), 6.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.8 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.09-7.88 (br m, 15H, H<sub>Ar</sub>) ppm. (X) <sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = zu niedrige Intensität. <sup>19</sup>F-NMR (188.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -133.1 (m, o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -163.5 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 20.4 Hz, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -167.5 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 17.4 Hz, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) ppm. (X)

c) 15.31 mg [L3'AlMe<sub>2</sub>] (29.9 μmol); 27.04 mg [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]  
(26.2 μmol); CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

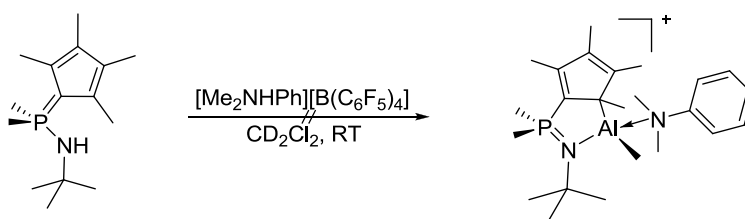
<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5 Signale von 18.8-22.4 ppm. <sup>19</sup>F-NMR (188.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -133.0 (m, o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -163.6 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21.6 Hz, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -167.4 (m, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) ppm.

d) 14.98 mg [L3'AlMe<sub>2</sub>] (29.3 μmol); 14.11 mg BCF (27.9 μmol); d<sup>8</sup>-THF

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = -0.56 (s, 6H, AlMe), 0.11 (s, 3H, AlMe), 0.51 (br s, 3H, BMe), 1.22 (s, 12H, MeMeC), 1.47 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.7 Hz, δ-Ad), 1.58 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.7 Hz, δ-Ad), 1.84 (s, 6H, β-Ad), 1.94 (s, 3H, γ-Ad), 2.31 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 3.0 Hz, 2H, H<sub>Cp</sub>), 7.06-7.21 (d, 2H, p-Ph), 7.65-7.71 (m, 2H, m-Ph), 7.77-7.81 (m, 2H, m-Ph), 7.95-8.02 (m, 4H, o-Ph) ppm. (W) <sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = zu niedrige Intensität. <sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = 18.9 (11%), 21.4 (18%), 22.6 (71%) ppm. (W) <sup>19</sup>F-NMR (188.3 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = -132.7 (m, o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -133.6 (BCF·THF), -158.3 (BCF·THF), -165.1 (BCF·THF), -166.9 (m, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -169.1 (m, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) ppm. (W)

(NMR-Referenzdaten des Adduktes BCF·THF).<sup>[46]</sup>

### 10.7.3 Versuchte Darstellung von [L7AlMe][BAr<sup>F</sup>]

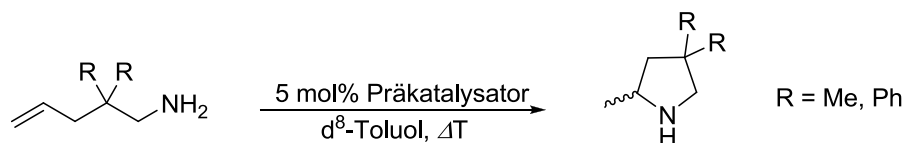


10.2 mg [L7AlMe<sub>2</sub>] (32.9 μmol, 1.00 eq) und 26.0 mg [Me<sub>2</sub>NHPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (32.5 μmol) wurden auf der Ultramikrofeinwaage in ein Glasgefäß eingewogen und mit 2 × 0.3 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in ein NMR-Rohr überführt. Bei RT wurde das Reaktionsgemisch 30 sec geschüttelt und danach NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>31</sup>P-NMR (125.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 24.8 (14%), 26.4 (8%), 29.3 (28%), 43.7 (39%), 44.5 (6%) ppm.  
<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -133.0, -163.6, -167.4 ppm.

## 11 Katalytische Anwendungen

### 11.1 Intramolekulare Hydroaminierung von terminalen Aminoalkenen



#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Etwa 0.6 mmol des entsprechenden Amins (2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin bzw. 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin), der Präkatalysator (ca. 30  $\mu\text{mol}$ , etwa 5 mol%) und Ferrocen (ca. 16  $\mu\text{mol}$ ), als interner Standard, werden in einem NMR-Rohr in 0.6 mL  $\text{d}^8\text{-Toluol}$  gelöst. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Silikonstopfen luftdicht verschlossen und die Reaktionstemperatur eingestellt. Nach 1 h wird das NMR-Rohr gegebenenfalls mit einem Eisbad gekühlt, um den Reaktionsfortschritt einzufrieren. Nach diesem Zeitraum wird der TOF-Wert bestimmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch nochmals für einen definierten Zeitraum auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht bis ein möglichst quantitativer Umsatz erzielt ist. Die Analyse erfolgt NMR-spektroskopisch. Dabei wird die Berechnung des Umsatzes und der *turnover frequency* (TOF) an Hand der Integrale der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Ferrocens bzw. der Methylgruppe am stereogenen C-Atom des Produktes vorgenommen. Falls das Signal der Methylgruppe am stereogenen Zentrum mit anderen Signalen überlagert, wird auf ein anderes definiertes Signal des Zyklisierungsproduktes normiert.

**Tabelle 4:** Hydroaminierungsergebnisse mit 2,2-Dimethylpent-4-en-1-amin als Testsubstrat.

Präkatalysator	TOF / $\text{h}^{-1} \text{ }^2$	Umsatz / % $^4$	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.0	47	100
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.6	99	100
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.6	99	100
[L5Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.9	50	100
[L6Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	4.1	99	100
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.5	68	100
[L10Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	4.8	38	100
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	1.8	18	100
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	0.7	64	100
	0.6 <sup>3</sup>	62	100
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	1.2	96	100
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]/BCF	/	11 (48 h) <sup>3</sup>	100
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]/BCF	/	/ <sup>3</sup>	100
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]/BCF	/	26 (48 h) <sup>3</sup>	100
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]/	/	19 (48) <sup>3</sup>	100
[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]			
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]/	/	37 (48) <sup>3</sup>	100
[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]			
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]/	/	83 (24) <sup>3</sup>	100
[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]			
[L1Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.2	96	100
[L2Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	2.8	99	100
[L4Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.2	99	100
[L5Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.8	56	100
[L6Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.3	68	100



Präkatalysator	TOF / h <sup>-1</sup> <sup>2</sup>	Umsatz / % <sup>4</sup>	Temperatur / °C
[L7Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.6	99	100
[L3Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.2	75	100
[{C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PM <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ad}Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.3 (24 h)	38	100
[L1Hf(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.1	5	100
[L2Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.5	81	100
[L4Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.2	6	100
[L7Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.1	86	100
[L1Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.5 (19 h)	48 (19 h)	100
[L4Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.5 (19 h)	49 (19 h)	100
[L1MgBu(thf)]	3.6	10 (16 h)	100
[L2MgBu(thf) <sub>0.5</sub> ]	1.0	5 (16 h)	100
[L3' MgBu(thf)]	1.2	5 (16 h)	100
[L7MgBu] <sub>2</sub>	5.5	99 (16 h)	100

<sup>2</sup> = in Klammern steht die Zeit nach welcher der TOF-Wert bestimmt wurde, falls abweichend von 1 h;

<sup>3</sup> = Lösungsmittel war deuteriertes Brombenzol (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br); <sup>4</sup> = in Klammern steht die Zeit, nach welcher der Umsatz bestimmt wurde, falls abweichend von 24 h; Abkürzungen: L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L3 = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L3' = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>tBu</sup>PM<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NrBu, L9 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L10 = Cp<sup>tBu</sup>PM<sub>2</sub>NAd.

**Tabelle 5:** Hydroaminierungsergebnisse mit 2,2-Diphenylpent-4-en-1-amin als Testsubstrat.

Präkatalysator	TOF / h <sup>-1</sup> <sup>5</sup>	Umsatz / % <sup>7</sup>	Temperatur / °C <sup>8</sup>
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	25.3	94	100
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	16.1	93	100
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	20.8	96	100
[L5Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	5.1	99	100
[L6Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	15.6	99	100
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	10.2	99 (24 h)	100
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	27.0	99	100
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	2.6	14	100
	2.9 <sup>6</sup>	17	100
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	27.7	99	100
[L1Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	28.7	99	100
[L2Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	18.0	99	100
[L4Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	26.0	99	100
[L5Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	8.0	99 (24 h)	100
[L6Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	19.1	99	100
[L7Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	11.1	99	100
[L11Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]		38 (24 h)	100
[L2Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	16.3	99 (24 h)	100
[L1MgBu(thf)]	/	/	25
[L2MgBu(thf) <sub>0.5</sub> ]	6.1 (30 min)	99% (24 h)	25
[L3' MgBu(thf)]	/	/	25
[L7MgBu] <sub>2</sub>	64.9 (40 min)	97 (40 min)	25 (2 mol%)

<sup>5</sup> = in Klammern steht die Zeit nach welcher der TOF-Wert bestimmt wurde, falls abweichend von 1 h;

<sup>6</sup> = Lösungsmittel war deuteriertes Brombenzol (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br); <sup>7</sup> = in Klammern steht die Zeit, nach welcher der Umsatz bestimmt wurde, falls abweichend von 3 h; <sup>8</sup> = in Klammern steht die verwendete Menge an Molprozent Präkatalysator, falls abweichend von 5 mol%; Abkürzungen: L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NAd, L3 = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L3' = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>tBu</sup>PM<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PM<sub>2</sub>NrBu, L9 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L10 = Cp<sup>tBu</sup>PM<sub>2</sub>NAd.

Folgende Komplexe wurden in der intramolekularen Hydroaminierung von Pent-4-en-1-amin (Präkatalysatorkonzentration 10 mol%) und *N*-Methyl-2,2-dimethylpent-4-en-1-amin (Präkatalysatorkonzentration 5 mol%) bei 100°C in d<sup>8</sup>-Toluol getestet: [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [L1Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [L4Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [L2Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>],

[L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl], [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl]. Des Weiteren wurden die folgenden „aktivierten“ Komplexe in der intramolekularen Hydroaminierung von *N*-Methyl-2,2-dimethylpent-4-en-1-amin bei 100°C in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mol% getestet: [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/BCF, [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/BCF, [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/BCF, [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAr<sup>F</sup>], [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAr<sup>F</sup>], [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/[HNMe<sub>2</sub>Ph][BAr<sup>F</sup>]. Keiner der Komplexe war katalytisch aktiv. Die letzte NMR-Messung wurde jeweils nach 24 h Reaktionszeit durchgeführt.

## 11.2 MMA-Polymerisation

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

MMA wurde über CaH<sub>2</sub> vorgetrocknet und dann bei -22°C gelagert. Direkt vor der Verwendung wurde das MMA mit AlEt<sub>3</sub> absolutiert. Es werden 0.05 mmol Präkatalysator und 0.05 mmol Cokatalysator in der *Glovebox* an der Ultrafeinwaage abgewogen. Diese werden mittels Toluol (4 mL) in ein 10 mL SCHLENK-Rohr mit Rührfisch überführt. Mit einer Spritze werden 10 mmol MMA ( $\rho = 0.94 \text{ g/cm}^3$ ,  $M = 100.12 \text{ g/mol}$ , 1.07 mL) dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 2 mL salzsaurem Methanol (5% HCl) abgebrochen. Die Reaktionsmischung wird im FV von Lösungsmitteln und verbliebenem Monomer befreit. Der Rückstand wird in 10 mL Methanol aufgeschlämmt. Nach Behandlung mit Ultraschall wird die Suspension abfiltriert und der Rückstand mit wenig Methanol gewaschen. Das zurückgebliebene PMMA wird bis zur Gewichtskonstanz bei 80°C im Ofen getrocknet. Die Charakterisierung des PMMA erfolgte über IR- und NMR-Spektroskopie. Letztere Methode diente auch zur Bestimmung der Syndiotaktizität. Als Referenzsignale für den Integralvergleich wurden die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Me-Gruppen am asymmetrischen Zentrum verwendet.

**Tabelle 6:** Ergebnisse der MMA-Polymerisation.

Präkatalysator	Cokatalysator	Ausbeute / mg	Ausbeute / %	Syndiotaktizität / %
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	BCF	6	1	51
	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]	14	1	47
	[Ph <sub>3</sub> C][BAr <sup>F</sup> ]	32	3	52
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	BCF	18	2	70
	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]	28	3	70
	[Ph <sub>3</sub> C][BAr <sup>F</sup> ]	1	0.1	72
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	BCF	83	8	59
	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]	151	15	56
	[Ph <sub>3</sub> C][BAr <sup>F</sup> ]	39	4	56
[L4Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]	0	0	/
[L5Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]	14	1	48
[L6Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAr <sup>F</sup> ]	3	0.3	53

Die Komplexe [L1Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [L2Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und [L4Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] waren bei 50°C unter den ansonsten identischen Reaktionsbedingungen in der MMA-Polymerisation nicht aktiv; Abkürzungen: L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NAd, L3 = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L3' = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>tBu</sup>PMMe<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMMe<sub>2</sub>NtBu, L9 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L10 = Cp<sup>tBu</sup>PMMe<sub>2</sub>NAd.

## 11.3 Ethen-Polymerisation

### 11.3.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Die Versuche zur Ethen-Homopolymerisation und Ethen/1-Hexen-Copolymerisation wurden in einem 50 mL Glasautoklaven mit separatem Ein- und Auslassventil durchgeführt. Verwendetes Ethen wurde mittels zweier dem Autoklaven vorgeschalteter Säulen, von denen die eine mit Cu-Katalysator und die zweite mit Molsieb  $3 \text{ \AA}$  befüllt war, von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit. Der Druck im Autoklaven konnte an einem integrierten Manometer abgelesen werden. Vor jeder neuen Polymerisationsreaktion wurde das Reaktionsgefäß mit dem Heißluftföhn sorgfältig erhitzt und im Feinvakuum abgekühlt. Der Reaktionsraum wurde vor Zugabe des Lösungsmittels und der Reagenzien dreimal mit Ethen gespült und jeweils wieder evakuiert. Die Reaktionsmischung wurde mittels eines Rührfisches (oval, Länge 15 mm, Dicke 6 mm) durch einen Magnetrührer bei 1000 Umdrehungen pro Minute gerührt. Lösungsmittel und Reagenzien wurden im Gegenstrom über einen verschraubbaren Einlass zugegeben.

### 11.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift - Aktivierung der Komplexe mit MAO

Ein ausgeheizter und unter Schutzgas gesetzter Glas-Autoklav wird mit 20 mL trockenem Toluol beschickt. Vor Zugabe des Präkatalysators wird das Lösungsmittel mit 4 mmol MAO (1000 eq) versetzt und mit Ethen gesättigt. Dazu wird die Lösung über einen Zeitraum von 90 min bei  $80^\circ\text{C}$  unter einer Ethenatmosphäre bei 2 bar gerührt. Anschließend werden  $4 \mu\text{mol}$  Präkatalysator an der Ultrafeinwaage abgewogen, als toluolische Lösung (1 mL) in den Autoklaven im Gegenstrom eingespritzt und noch einmal mit 1 mL Toluol nachgespült. Die Reaktion wird bei  $80^\circ\text{C}$  unter 2 bar für 60 min fortgesetzt. Die Reaktionslösung wurde durch Zugabe von 10 mL salzsauren Methanols (5% HCl) gequenchet. Das entstandene Polymer wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird das Polymer bei  $80^\circ\text{C}$  im Ofen getrocknet.

### 11.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift - Aktivierung der Komplexe mit Boranen oder Boraten

Ein ausgeheizter und unter Schutzgas gesetzter Autoklav wird mit 20 mL trockenem Toluol beschickt. Vor Zugabe des Präkatalysators wird das Lösungsmittel mit 2 mmol TIBA (500 eq) versetzt und mit Ethen gesättigt. Dazu wird die Lösung über einen Zeitraum von 90 min bei  $80^\circ\text{C}$  unter einer Ethenatmosphäre bei 2 bar gerührt. Anschließend werden je  $4 \mu\text{mol}$  Präkatalysator und Cokatalysator an der Ultrafeinwaage abgewogen und mit Toluol (1 mL) in den Autoklaven im Gegenstrom eingespritzt und noch einmal mit 1 mL Toluol nachgespült. Die Reaktion wird bei  $80^\circ\text{C}$  unter 2 bar für 60 min fortgesetzt. Die Reaktionslösung wurde durch Zugabe von 10 mL salzsauren Methanol (5% HCl) gequenchet. Das entstandene Polymer wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird das Polymer bei  $80^\circ\text{C}$  im Ofen getrocknet.

## 11.3.4 Ergebnisse

Tabelle 7: Ergebnisse der Ethen-Polymerisation.

Präkatalysator	Cokatalysator	Aktivität / g/(mmol·h·bar)	T <sub>m</sub> / °C	Kristallinitätsgrad <sup>#</sup>
Eurecen <sup>®</sup>	MAO	193 (3 min)	131.5	47
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	4.9	132.2	7.4
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[Ph <sub>3</sub> C][BAR <sup>F</sup> ]	2.9	136.3	58.0
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	MAO	3.7	134.8	18.1
[L1Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	[Ph <sub>3</sub> C][BAR <sup>F</sup> ]	0.8	137.5	57.5
[L1Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	2.7	134.7	7.5
[L1ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	6.5	134.7	14.8
[L1TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	6.3		
[L1Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	1.8	135.6	10.7
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	2.1	133.5	17.1
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	BCF	/	/	/
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAR <sup>F</sup> ]	0.2	/	/
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[Ph <sub>3</sub> C][BAR <sup>F</sup> ]	1.5	136.0	57.3
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	MAO	6.6	135.3	12.1
[L2Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	[Ph <sub>3</sub> C][BAR <sup>F</sup> ]	1.3	/	/
[L2Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	5.4	138.6	44.2
[L2ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	1.6	136.0	46.8
[L2TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	2.5	133.4	6.1
[L2TiCl(NtBu)]	MAO	14.0	/	/
[L2HfCl <sub>3</sub> ]	MAO	49.8	/	/
[L2Hf(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	/	/	/
[L3'AlMe <sub>2</sub> ]	[HNMe <sub>2</sub> Ph][BAR <sup>F</sup> ]	/	/	/
[L3'AlMe <sub>2</sub> ]	[Ph <sub>3</sub> C][BAR <sup>F</sup> ] <sup>β</sup>	/	/	/
[L3'AlMe <sub>2</sub> ]	BCF	/	/	/
[L4Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	10.5	140.2	55.6
[L4Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> ]	MAO	9.1		
[L4Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	6.1	134.4	6.9
[L4ZrCl <sub>3</sub> ]	MAO	5.8	/	/
[L4TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	15.6	/	/
[L4Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	1.0	135.8	20.2
[L5Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	6.9	/	/
[L5Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	9.0	/	/
[L6Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	5.0	/	/
[L6Zr(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	5.9	/	/
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	MAO	6.5	/	/
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[H(OEt) <sub>2</sub> ][BAR <sup>F</sup> ] <sup>~</sup>	0.5	/	/
[L7Zr(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	MAO	3.5	/	/
[L7TiCl <sub>3</sub> ]	MAO	10.2	/	/
[Lig1TiCl <sub>2</sub> ]	MAO	3.0 <sup>*</sup>	/	/
[Lig2TiCl <sub>2</sub> ]	MAO	26.8 <sup>*</sup>	/	/
[{C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}TiCl <sub>2</sub> ]	MAO	12.5 <sup>*</sup>	/	/
(Ph <sub>2</sub> PCp <sup>TM</sup> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	MAO	33.0	/	/
[L1ZrCl <sub>3</sub> ·MgCl <sub>2</sub> (thf)] <sub>2</sub>	MAO	0.4	/	/

<sup>\*</sup> = Polymerisation wurde bei 25°C für 30 min durchgeführt; <sup>#</sup> = Der Kristallisationsgrad der vermessenen Polyethylenproben wurde durch die Bestimmung der Schmelzenthalpie ermittelt; <sup>~</sup> = [BAR<sup>F</sup>] = [B{3,5-CF<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>}]<sub>4</sub>, es wurde in diesem Fall mit 2 eq Cokatalysator aktiviert;

<sup>β</sup> = Bei diesem versuch wurde kein TIBA zugegeben; Abkürzungen: L1 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NDip, L2 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NAd, L3 = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L3' = Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L4 = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NDip, L5 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NDip, L6 = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NDip, L7 = C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>NtBu, L9 = Cp<sup>tBu</sup>PPh<sub>2</sub>NAd, L10 = Cp<sup>tBu</sup>PMe<sub>2</sub>NAd.

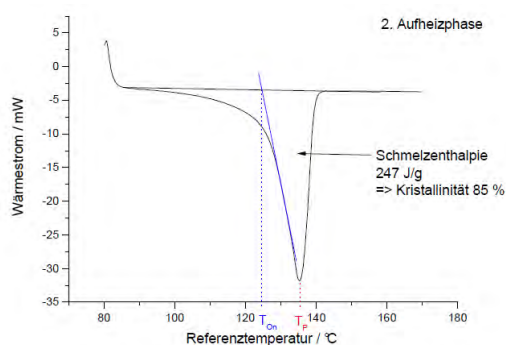
### 11.3.5 Copolymerisation Ethen/1-Hexen

Die Bedingungen für die Copolymerisation wurden analog denen der Ethen-Homopolymerisation gewählt. Für die Copolymerisation von Ethen und 1-Hexen wird zu Beginn MAO in einer Mischung aus 1-Hexen und Toluol gelöst, sodass nach Zugabe der Präkatalysatorlösung eine 30%ige Lösung (Molverhältnis 1:2) von 1-Hexen in Toluol vorliegt. Dazu werden 7.4 mL 1-Hexen und 10.6 mL Toluol in das Reaktionsgefäß vorgelegt. Anschließend werden 4 mmol MAO (1000 eq) als Feststoff über einen Ausgießer in die Mischung aus 1-Hexen und Toluol gegeben und 60 min bei 80°C unter einer Ethenatmosphäre bei 2 bar gerührt. Anschließend werden 4  $\mu$ mol Präkatalysator an der Ultrafeinwaage abgewogen, als toluolische Lösung (1 mL) in den Autoklaven im Gegenstrom eingespritzt und noch einmal mit 1 mL Toluol nachgespült. Die Reaktion wird bei 80°C unter 2 bar für 60 min fortgesetzt. Die Reaktionslösung wurde durch Zugabe von 10 mL salzsauren Methanol (5% HCl) gequenchet. Das entstandene Polymer wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wird das Polymer bei 80°C im Ofen getrocknet.

**Einwaage:** 2.396 mg  $[\text{L}2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ ; 250 mg MAO. **Ausbeute:** 22 mg. **Schmelzpunkt:** 128.0°C. **Kristallinitätsgrad:** 2%. **Aktivität:** 2.8 g/(mmol·h·bar).

### 11.3.6 DSC-Analyse

Die Schmelzpunkte und Kristallinitätsgrade der isolierten Polymere wurden zum Teil durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Da polymere Materialien in Folge ihrer Polydispersität keinen scharfen Schmelzpunkt haben und breite Schmelzkurven erhalten werden, wurde für die Bestimmung des Schmelzpunktes nicht der *onset*-Wert verwendet, sondern das Minimum der Schmelzkurve verwendet.



**Abbildung 1:** Bestimmung von Schmelzpunkt und Kristallinitätsgrad der Polymerproben mittels DSC (entnommen aus: B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Marburg, 2008);  $T_{\text{On}}$  = *onset*-Wert = wird durch den Schnittpunkt der Tangente am Wendepunkt der Schmelzkurve mit der Basislinie ermittelt;  $T_p$  = Schmelzpunkt.

## 12 Literatur

- [1] Stoe & Cie GMBH: *IPDS Software*, Darmstadt, 1996.
- [2] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect A* **1995**, 51, 33–38.
- [3] A. Altomare, M.C. Burla, G. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
- [4] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
- [5] B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, S. Marchesini, H.N. Chapman, H. He, M.R. Howells, J.S. Wu, U. Weierstall, J.C.H. Spence, *Acta Cryst.* **2004**, A60, 331–338.
- [6] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381–388.

- [7] W.T. Robinson, G.M. Sheldrick, *Crystallographic Computing 4. Techniques and New Technologies*, **1988**, International Union of Crystallography, Oxford Univ. Press, 366-377.
- [8] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1993**.
- [9] A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Section A* **1990**, *A46*, C34.
- [10] A.L. Spek, *Platon: A Multi-Purpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2001**.
- [11] K. Brandenburg, *Diamond, Release 3.0*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2004**.
- [12] G. Luft, M. Dorn, *Angew. Macromol. Chem.* **1991**, *188*, 177.
- [13] L. Lochmann, J. Trevokal, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 1-7.
- [14] M. Elffferding, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [15] (a) G.M. Diamond, R.F. Jordan, J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024-8033; modifiziert nach: (b) M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2515-2520; (c) G. M. Diamond, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024-8033.
- [16] L.E. Manzer, *Inorganic Syntheses* **1982**, *21*, 136.
- [17] S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2021-2024.
- [18] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- [19] E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2263-2267.
- [20] L. Finger, *Bachelorarbeit*, Marburg, **2009**.
- [21] N.K. Hangaly, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**.
- [22] H. Gilman, E.A. Zoellner, J.B. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1576-1583.
- [23] Autorenkollektiv, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 21. Auflage, **2001**.
- [24] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *12*, 544-545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 508-509.
- [25] B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Marburg, **2008**; modifiziert nach: K. Hafner, C. Bernhard, *Angew. Chem.* **1957**, *16*, 533-534.
- [26] S. Ford, M. Hofman, C.P. Morley, J.L. Roberts, M.D. Vaira, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3990-3995.
- [27] T.K. Panda, M. T. Gamer, P.W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- [28] G.W. Parshall, *Inorganic Syntheses*, Vol. XV, Wiley-VCH, New York, **1974**, 185-190.
- [29] G.W. Parshall, *Inorganic Syntheses*, Vol. XV, Wiley-VCH, New York, **1974**, 191-193; zur sachgemäßen Entsorgung von  $\text{PMe}_2\text{Cl}$  siehe: C. Miller, C.D. Miller, W. Rogers, Jr., L.A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 424-427.
- [30] L.E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135.
- [31] N. Hazari, P. Mountford, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 839-849.
- [32] D.J. Arney, M. A. Bruck, S.R. Huber, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3749-3755.
- [33] (a) N. Abacilar, *Dissertation*, Marburg, **2010**; (b) H. Nöth, H-J. Vetter, *Chem. Ber.* **1996**, 1109-1118.
- [34] M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [35] L.H. McAlexander, L. Li, Y. Yang, J.L. Pollitte, Z. Xue, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1423-1426.
- [36] S.C. Watson, J.F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165-168.
- [37] J.C. Bottaro, P.E. Penwell, R.J. Schmitt, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1465-1467.
- [38] H. Tang, H.G. Richey, *Organometallics* **2001**, *20*, 1569-1574.
- [39] H.F. Schröder, J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *451*, 158-174.
- [40] G. Rodriguez, D.A. Cano, D.H. McConville, F.C. Rix, US 7067686 B1, **2006**; modifiziert nach: U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357-372.
- [41] M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, *4*, 445-451.
- [42] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V.V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [43] K.A. Rufanov, A.P. Petrov, V.V. Kotov, F. Laquai, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3805-3807.
- [44] R. Broussier, E. Bentabet, P. Mellet, O. Blacque, P. Boyer, M.M. Kubicki, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 365-373.
- [45] Gemäß der Homepage der Firma SIGMA-ALDRICH ([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), aufgerufen am 05.12.2010) beträgt der Zirkoniumanteil in der Verbindung  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  etwa 2000 ppm.
- [46] L.H. Doerrer, A.J. Graham, D. Haussinger, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 813-820.

# Kristallographischer Anhang

## Inhalt

### 1 KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG ..... 646

#### 1.1 Kristallstrukturen selbst synthetisierter Verbindungen ..... 646

1.1.1	$C_5H_4PPh_2NH_2$ .....	646
1.1.2	$C_5H_4PMe_2NH_2$ .....	647
1.1.3	$DipNPPPh_2(O)$ .....	647
1.1.4	$C_5Me_4HP(NMe_2)_2$ .....	648
1.1.5	$C_5Me_4PMe_2NHtBu$ .....	648
1.1.6	$C_5H_3tBuPPh_2NHDip$ .....	649
1.1.7	$C_5H_3tBuPMe_2NHDip$ .....	649
1.1.8	$C_5H_3tBuPPh_2NHAd \times 2 THF$ .....	650
1.1.9	$C_5H_3tBuPMe_2NHAd$ .....	650
1.1.10	$[(Ph_2PCp^{TM})_2ZrCl_2]$ .....	651
1.1.11	$[(\eta^5:\eta^1-C_5H_4PPh_2NDip)Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl] \times Toluol$ .....	651
1.1.12	$[(\eta^5:\eta^1-C_5H_4PMe_2NDip)Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$ .....	652
1.1.13	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$ .....	652
1.1.14	$[(\eta^5:\eta^1-C_5H_4PMe_2NDip)Zr(CH_2Ph)_3]$ .....	653
1.1.15	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)ZrCl_3]$ .....	653
1.1.16	$(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ .....	654
1.1.17	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl]$ .....	654
1.1.18	$[(\eta^1:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)Zr(NMe_2)_3]$ .....	655
1.1.19	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)ZrCl_3]$ .....	655
1.1.20	$[C_5H_5PPh_2NHDip]_2[ZrBr_6]$ .....	656
1.1.21	$[(\eta^5:\eta^1-C_5H_3tBuPMe_2NDip)Zr(CH_2SiMe_3)_3] \times Hexan$ .....	656
1.1.22	$[(\eta^5:\eta^1-C_5H_3tBuPPh_2NDip)Zr(CH_2SiMe_3)_3]$ .....	657
1.1.23	$[(\eta^5-Cp^{TM}PPh_2NAd)Zr(NMe_2)_3]$ .....	657
1.1.24	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)Zr(CH_2SiMe_3)-\{\mu-CH,\mu-CH_2PC_5Me_4NAd\}Zr(CH_2SiMe_3)_2]$ .....	658
1.1.25	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)Zr(CH_2SiMe_3)_2(CPh)]$ .....	658
1.1.26	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)Zr(CH_2SiMe_3)-\kappa^1(O):\kappa^1(O)-(OOC(O)CC(CH_2SiMe_3)_2)]$ .....	659
1.1.27	$[(\eta^5-C_5H_4PMe_2NDip)Ti(NMe_2)_3]$ .....	659
1.1.28	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)TiCl_3]$ .....	660
1.1.29	$(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)TiCl_3] \times CH_2Cl_2$ .....	660
1.1.30	$[(\eta^5-C_5H_4PPh_2NDip)Ti(NMe_2)_3]$ .....	661
1.1.31	$[\mu-\{\eta^5:\eta^1-C_5Me_4P(NMe_2)_2N\}TiCl_2]_2$ .....	661
1.1.32	$[\eta^5-(C_5Me_4PMe_2NHAd)TiCl_3][TiCl_4(thf)] \times CH_2Cl_2$ .....	662
1.1.33	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)Ti(NtBu)Cl]$ .....	662
1.1.34	$[(\eta^1:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)Hf(NMe_2)_3]$ .....	663
1.1.35	$[(\eta^1:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)Hf(NMe_2)_3]$ .....	663
1.1.36	$[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)Nd(CH_2SiMe_3)OMe]_2$ .....	664
1.1.37	$K[C_5H_3tBuPPh_2N_3Ad]$ .....	664
1.1.38	$[K(C_5Me_4PMe_2NtBu)(thf)]$ .....	665
1.1.39	$[Li(C_5H_4PPh_2N_3tBu)]_2 \times 2 Toluol$ .....	665
1.1.40	$[(\eta^2:\eta^1-C_5H_4PPh_2NDip)_2Mg]$ .....	666
1.1.41	$[(\eta^2:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NAd)MgBu(thf)]$ .....	666
1.1.42	$[(\eta^2:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)MgBu]_2$ .....	667
1.1.43	$[(\eta^2:\eta^1-Cp^{TM}PPh_2NAd)_2Mg]$ .....	667
1.1.44	$[(C_5Me_4PMe_2NAd)_2Mg] \times Toluol$ .....	668
1.1.45	$[(\eta^1:\eta^1-Cp^{TM}PPh_2NDip)AlMe_2]$ .....	668

1.1.46	$[(\eta^1:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{AlMe}_2]$ .....	669
1.1.47	$[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{AlMe}_2]$ .....	669
1.1.48	$P\text{-(Flv}^{\text{C}}\text{PPh}_2)\text{AlMe}_3$ .....	670
1.1.49	$\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHAd}$ .....	670
<b>1.2</b>	<b>Kristallstrukturen von nicht selbst synthetisierten Verbindungen</b> .....	<b>671</b>
1.2.1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NHDip})\text{CrCl}_3]$ .....	671
1.2.2	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd})\text{CrCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	672
1.2.3	$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHAd})\text{CrCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	672
1.2.4	$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHDip})\text{CrCl}_3]$ .....	673
1.2.5	$[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHDip})\text{CrCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	673
1.2.6	$[\eta^5\text{-(C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3)\text{CrCl}_3]$ .....	674
1.2.7	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3$ .....	674
1.2.8	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{CrCl}_2]$ .....	675
1.2.9	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ .....	675
1.2.10	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{CrMe}_2]$ .....	676
1.2.11	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ .....	676
1.2.12	$[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{CrCl}_2]$ .....	677
1.2.13	$[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	677
1.2.14	$[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ .....	678
1.2.15	Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)-phosphin .....	678
1.2.16	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ .....	679
1.2.17	$[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] \times \text{Toluol}$ .....	679
1.2.18	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NiPr}_2)]$ .....	680
1.2.19	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{NHAd}$ .....	680
1.2.20	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NP}t\text{Bu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$ .....	681
1.2.21	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NP}t\text{Bu}_3)\text{Lu}(\text{dmba})_2]$ .....	681
1.2.22	$\text{C}_5\text{H}_4t\text{BuSiMe}_2\text{NP}t\text{Bu}_3$ .....	682
1.2.23	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_3)\text{LaBr}_3(\text{thf})_2] \times \text{THF}$ .....	682
1.2.24	$[\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NP}t\text{Bu}_3]_2$ .....	683
1.2.25	$[(t\text{Bu}_3\text{PO})_2\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \times \text{OP}t\text{Bu}_3$ .....	683
1.2.26	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{hmds})_2]$ .....	684
1.2.27	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ .....	684
1.2.28	$[\text{ScCl}(\text{hmds})_2(\text{thf})]$ .....	685
1.2.29	$[\text{Li}(\text{hmds})(\text{OEt}_2)]_2$ .....	685
1.2.30	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2] \times \text{K}(\text{hmds})$ .....	686
1.2.31	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ .....	686
1.2.32	$[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{hmds})_2]$ .....	687
1.2.33	$[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2]_2\text{I}_2 \times \text{DMSO}$ .....	687
1.2.34	$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]\text{Br} \times 2 \text{ Benzol}$ .....	688
1.2.35	$[\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2]_2\text{I}_2 \times 2 \text{ MeOH}$ .....	688
1.2.36	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ – Modifikation A .....	689
1.2.37	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me}$ – Modifikation B .....	689
1.2.38	$\text{Li}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2]$ .....	690
1.2.39	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me})\text{ZrCl}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ .....	690
1.2.40	$\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{Me}$ .....	691
1.2.41	$(\text{MesNH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})[\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}_5][\text{MoCl}_6]\text{Cl}$ .....	691
1.2.42	$[\text{Ti}(\text{NMes})\text{Cl}_2(\text{py})_2]_2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	692
1.2.43	$[\eta^4\text{-(N}_8\text{O}_2\text{C}_{32}\text{H}_{20})\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})\text{O}] \times 2 \text{ THF}$ .....	692
1.2.44	$\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2\text{NDip}) \times \text{Benzol}$ .....	693
1.2.45	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2] \times [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})] \times \text{Pyridin}$ .....	693
1.2.46	$[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ .....	694
1.2.47	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})(\text{py})_2] \times 2 \text{ Toluol}$ .....	694
1.2.48	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$ .....	695



1.2.49	[Co <sup>II</sup> (Babhq)(H <sub>2</sub> O)] .....	695
1.2.50	[Co <sup>II</sup> (Cbhq)(dmf)] <sub>2</sub> .....	696
1.2.51	[Co <sup>II</sup> (Mabhq)(py)(OAc)] .....	696
1.2.52	[Co <sup>II</sup> (Mbhhq)(MeOH)] <sub>2</sub> × 2 MeOH .....	697
1.2.53	[Co <sup>II</sup> (Mbhhq)(dmsO)(SO <sub>2</sub> Me)] <sub>2</sub> × 3 DMSO .....	697
1.2.54	[{Co <sup>III</sup> (Cbhq)(OAc)} <sub>2</sub> {Co <sup>II</sup> (OAc) <sub>2</sub> (MeOH)}] .....	698
1.2.55	[Ni <sup>II</sup> (Mbhhq)(py)] <sub>2</sub> × 4 CHCl <sub>3</sub> × Pyridin .....	698
1.2.56	[Co <sup>II</sup> (dmsO) <sub>6</sub> ][Co <sup>II</sup> (Abp) <sub>2</sub> ] × DMSO .....	699
1.2.57	[Co <sup>II</sup> (dmf) <sub>6</sub> ][Co <sup>II</sup> (Abp) <sub>2</sub> ] .....	699
1.2.58	[Co <sup>II</sup> (Sap)(dmsO) <sub>0.5</sub> ] <sub>4</sub> × 4 DMSO .....	700
1.2.59	[Co <sup>II</sup> (Bp) <sub>2</sub> ] × DMF .....	700
1.2.60	H <sub>2</sub> Anthraphen × DMF .....	701
1.2.61	1,4,5-Trihydroxy-2,3-dithiophenyl-naphthalin .....	701
1.2.62	[Co <sup>III</sup> (Babhq)(OAc)(py)] × Aceton .....	702
1.2.63	[Ni <sup>II</sup> (Anthraphen)] × THF .....	702
1.2.64	[Co <sup>II</sup> (Amin-Salophen)] × 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-5-(diethylamino)phenol .....	703
1.2.65	[Ni <sup>II</sup> (Nbhhq)] × 2 MeOH .....	703
1.2.66	[Co <sup>II</sup> (Nbhhq)(H <sub>2</sub> O)] × MeOH .....	704
1.2.67	[Co <sup>II</sup> (But-Salen)] <sub>2</sub> -μ <sub>2</sub> -[(OAc) <sub>2</sub> Co <sup>II</sup> ] .....	704
1.2.68	[Co <sup>III</sup> (Nbhhq)Cl(dmf)] .....	705
1.2.69	[Co <sup>III</sup> (salen)(CONHPh)(py)] .....	705
1.2.70	[Co <sup>III</sup> (salen)(COOMe)(py)] .....	706
1.2.71	(E)-4-Hydroxy-10-(2-hydroxyphenylimino)anthracen-9(10H)-on .....	706
1.2.72	[Zn <sup>II</sup> (Anthraphen)] .....	707
1.2.73	[Cu <sup>II</sup> (Anthraphen)(Py)] × H <sub>2</sub> O .....	707
1.2.74	2-(2-Hydroxyphenyl)chinolin-8-ol .....	708
1.2.75	(6-(Hydroxydiphenylmethyl)pyridin-2-yl)phenol .....	708
1.2.76	2-(6-(5-(((1-(6-(2-Hydroxyphenyl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)disulfanyl)methyl)-1H-1,2,4-triazol-1-yl)pyridin-2-yl)phenol .....	709
1.2.77	[Co(terpy) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	709
1.2.78	[Co(hpc)(terpy)] × CHCl <sub>3</sub> × 0.5 MeOH .....	710
1.2.79	[Mn(hpimn)(acac)(MeOH)] .....	710
1.2.80	(E)-1-hydroxy-N-(2-hydroxybenzyliden)naphthalen-2-aminium chlorid × MeOH .....	711
1.2.81	Cp <sup>TM</sup> PPh <sub>2</sub> NtBu .....	711
1.2.82	[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> NHAd)VCl <sub>3</sub> ] × CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	712
1.2.83	[(η <sup>5</sup> :η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> NAd)VCl(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )] × Toluol .....	712
1.2.84	[(η <sup>5</sup> :η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> NAd)VCl <sub>2</sub> ] × Toluol .....	713
1.2.85	[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> NHAd) <sub>2</sub> Ru]Cl <sub>2</sub> .....	713
1.2.86	[(η <sup>5</sup> :η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> tBuPMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )Ce(hmds) <sub>2</sub> ] .....	714
1.2.87	[(η <sup>5</sup> :η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> LaBr] .....	714
1.2.88	[(η <sup>5</sup> :η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li] .....	715
1.2.89	[(η <sup>5</sup> :η <sup>1</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> CH)Y(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	715
1.2.90	[Co <sup>II</sup> (Babhq)(NH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ][SbF <sub>6</sub> ]/[Co <sup>II</sup> (Babhq)(NH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ][Sb(NHPh)F <sub>5</sub> ] × 4 THF .....	716
<b>1.3</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>717</b>

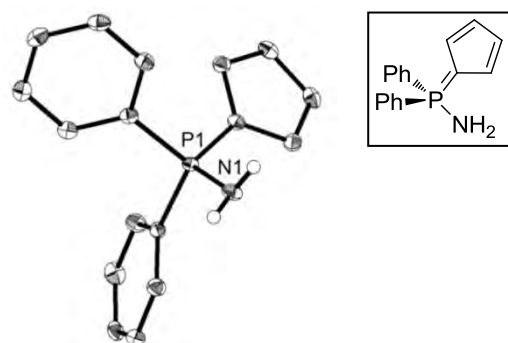
# 1 Kristallographischer Anhang

## 1.1 Kristallstrukturen selbst synthetisierter Verbindungen

Im Folgenden werden die experimentellen und strukturellen Details der in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturanalysen aufgeführt. Dabei werden Angaben zu den Kristalleigenschaften, der Datensammlung und letztlich der Strukturlösung und -verfeinerung gemacht. Des Weiteren findet sich für jede Molekülstruktur eine ORTEP-Darstellung, wobei kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, falls sie nicht von besonderer struktureller Relevanz sind, der Übersichtlichkeit halber nicht mit dargestellt sind. Thermische Ellipsoide sind, falls nicht anders angegeben, für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Moleküle mit entsprechender nicht-zentrosymmetrischer Raumgruppe erfolgte durch Auswertung des FLACK-Parameters.<sup>[1]</sup> Die kristallographischen Daten, die für die Strukturlösung und -verfeinerung relevant sind (z. B. ins-, res-, sum-, hkl-Files) sind in dem Ordner des entsprechenden Kristallzüchters unter der Bezeichnung der Messung hinterlegt. In diesem Ordner befindet sich ein Unterordner mit der Bezeichnung „pub“, in welchem rtf-, cif-, diamdoc- und png-Files (inklusive Kugelmodell, ORTEP-Darstellung und ggf. Packungseffekte) sowie ein pdf-File, das den checkcif-Report enthält, deponiert sind.

### 1.1.1 C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

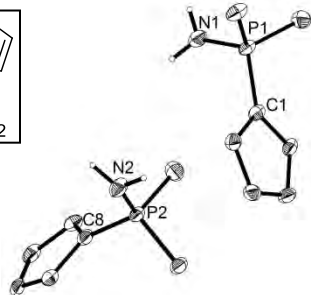
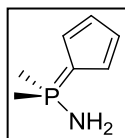
Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	10961 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	EQ-Lig	Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N P
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb	Molekulargewicht	265.28
Kristallgröße	0.34 x 0.20 x 0.15 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.310 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.189 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4	F(000)	560
Zellkonstanten	a = 8.628(5) Å, α = 90° b = 9.406(5) Å, β = 96.124(5)° c = 16.671(5) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	1345.2(11) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	6702
		Zahl der unabhängigen Reflexe	2335 [R(int) = 0.0406]
		Vollständigkeit bis 25.00°	98.8%
		Beobachtete Reflexe	2124 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2335
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9812 und 0.9139
		Max./min. Restelektronendichte	0.389 und -0.295 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	2335 / 0 / 180
		Gütefaktor (GooF)	1.042
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0813
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0293



**Kommentar:** Stickstoffgebundene Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen nach dem „Riding“-Modell berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE eingereicht.<sup>[2]</sup>

1.1.2  $C_5H_4PMe_2NH_2$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-250
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.20 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 8
Zellkonstanten	a = 15.9588(9) Å, $\alpha$ = 90° b = 6.0568(2) Å, $\beta$ = 100.908(5)° c = 16.2250(10) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	1539.96(14) Å <sup>3</sup>

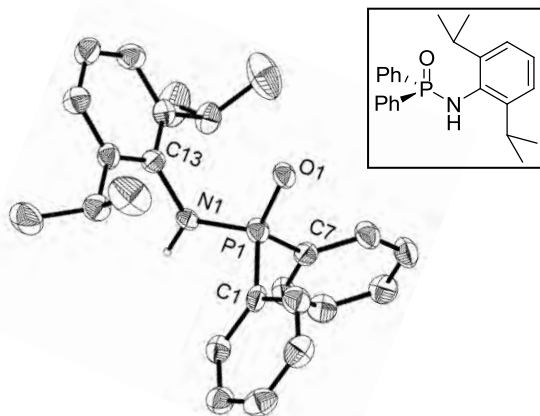


**Kommentar:** Stickstoffgebundene Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE eingereicht.<sup>[2]</sup>

Bestimmung der Zelle	7391 Reflexe zwischen 4.7 und 27.2°
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N P
Molekulargewicht	141.15
Dichte (berechnet)	1.218 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.269 mm <sup>-1</sup>
F(000)	608
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	9178
Zahl der unabhängigen Reflexe	2694 [R(int) = 0.0792]
Vollständigkeit bis 20.99°	99.3%
Beobachtete Reflexe	1990 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2694
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9920 und 0.9482
Max./min. Restelektronendichte	0.278 und -0.290 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	2694 / 0 / 183
Gütefaktor (GooF)	0.977
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0999
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0440

1.1.3 DipNPPH<sub>2</sub>(O)

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-203
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.4700(7) Å, $\alpha$ = 90° b = 18.8780(12) Å, $\beta$ = 90.088(6)° c = 10.5472(7) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	2084.7(2) Å <sup>3</sup>

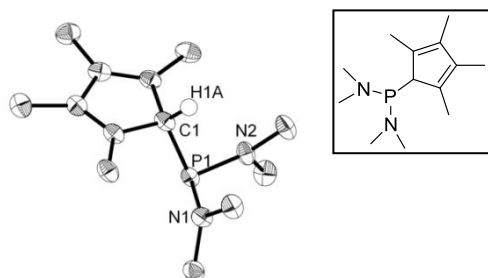


**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.<sup>[2]</sup>

Bestimmung der Zelle	4034 Reflexe zwischen 1.9 und 26.1°
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N O P
Molekulargewicht	377.44
Dichte (berechnet)	1.203 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.145 mm <sup>-1</sup>
F(000)	808
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	15224
Zahl der unabhängigen Reflexe	3679 [R(int) = 0.1014]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	1637 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3679
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9895 und 0.982
Max./min. Restelektronendichte	0.457 und -0.192 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3679 / 0 / 252
Gütefaktor (GooF)	0.687
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0804
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0463

1.1.4  $C_5Me_4HP(NMe_2)_2$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	Me-140
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.14 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 5.7450(4) Å, $\alpha$ = 89.456(6)° b = 9.3979(7) Å, $\beta$ = 89.310(6)° c = 13.0274(10) Å, $\gamma$ = 88.029(6)°
Volumen	702.87(9) Å <sup>3</sup>

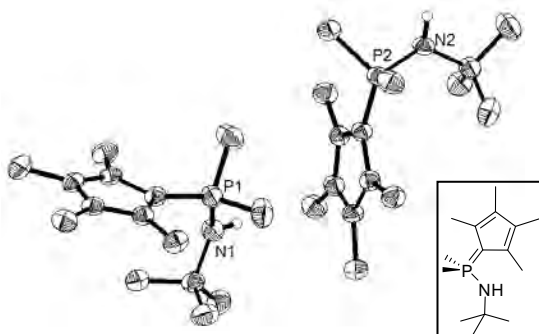


**Kommentar:** Das Proton am *ipso*-C<sub>ip</sub>-Atom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert.<sup>[3]</sup>

Bestimmung der Zelle	5737 Reflexe zwischen 3.1 und 27.1°
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> P
Molekulargewicht	240.32
Dichte (berechnet)	1.136 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.175 mm <sup>-1</sup>
F(000)	264
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	4923
Zahl der unabhängigen Reflexe	2443 [R(int) = 0.0752]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.9%
Beobachtete Reflexe	1822 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2443
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.0802 und 0.917
Max./min. Restelektronendichte	0.462 und -0.600 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	2443 / 0 / 157
Gütefaktor (GooF)	1.147
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1805
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0509

1.1.5  $C_5Me_4PMe_2NHtBu$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-220
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.32 x 0.16 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.8554(7) Å, $\alpha$ = 113.791(6)° b = 13.2221(10) Å, $\beta$ = 93.834(6)° c = 14.5678(10) Å, $\gamma$ = 89.689(6)°
Volumen	1556.8(2) Å <sup>3</sup>



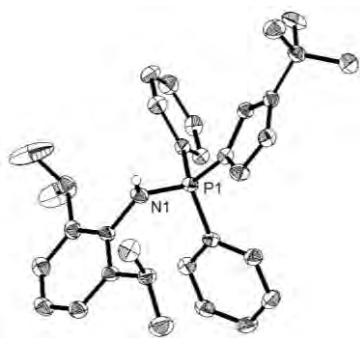
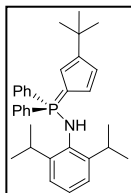
**Kommentar:** Stickstoffgebundene Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. In dem einen Molekül wurden die Komponenten der Auslenkungsparameter entlang der interatomaren Vektoren zwischen dem Phosphor- und dem *ipso*-C<sub>ip</sub>-Atom mit Hilfe des „delu“ restraints angepasst. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE eingereicht.<sup>[2]</sup>

Bestimmung der Zelle	9726 Reflexe zwischen 1.5 und 27.1°
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N P
Molekulargewicht	253.35
Dichte (berechnet)	1.081 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.159 mm <sup>-1</sup>
F(000)	560
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	12881
Zahl der unabhängigen Reflexe	5478 [R(int) = 0.0419]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
Beobachtete Reflexe	3699 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5478
Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
Max./min. Transmission	0.9843 und 0.9508
Max./min. Restelektronendichte	0.259 und -0.242 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5478 / 1 / 333
Gütefaktor (GooF)	0.866
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0887
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0372

Molekül wurden die Komponenten der Auslenkungsparameter entlang der

1.1.6  $C_5H_3tBuPPh_2NHDip$ 

Kristallzüchter	Lars Finger
Bezeichnung	ME-75
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.27 x 0.12 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.8572(6) Å, $\alpha$ = 90° b = 12.0289(5) Å, $\beta$ = 100.640(5)° c = 24.2366(14) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	2824.4(3) Å <sup>3</sup>

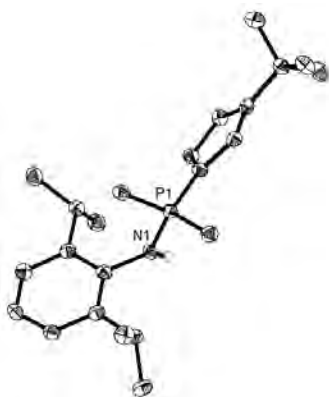
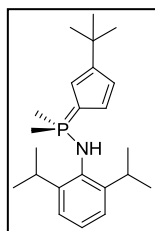


**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

Bestimmung der Zelle	5169 Reflexe zwischen 1.7 und 27.1°
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> N P
Molekulargewicht	481.63
Dichte (berechnet)	1.133 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.118 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1040
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	15389
Zahl der unabhängigen Reflexe	4972 [R(int) = 0.0785]
Vollständigkeit bis 24.99°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2477 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4972
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9906 und 0.9688
Max./min. Restelektronendichte	0.201 und -0.235 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	4972 / 0 / 327
Gütefaktor (GooF)	0.673
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0561
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0397

1.1.7  $C_5H_3tBuPMe_2NHDip$ 

Kristallzüchter	Lars Finger
Bezeichnung	ME-77
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.12 x 0.06 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 9.5584(8) Å, $\alpha$ = 85.533(8)° b = 10.1190(10) Å, $\beta$ = 74.131(7)° c = 11.4057(11) Å, $\gamma$ = 88.116(7)°
Volumen	1057.83(17) Å <sup>3</sup>

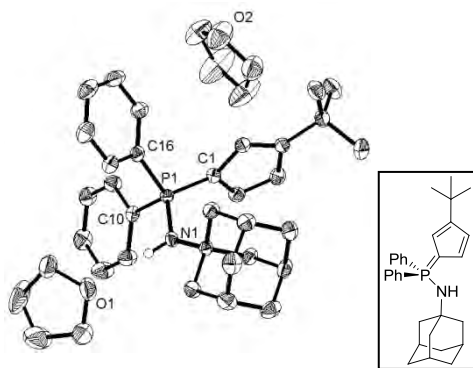


**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

Bestimmung der Zelle	3481 Reflexe zwischen 1.9 und 27.0°
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> N P
Molekulargewicht	357.50
Dichte (berechnet)	1.122 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.135 mm <sup>-1</sup>
F(000)	392
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	8664
Zahl der unabhängigen Reflexe	3718 [R(int) = 0.0778]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
Beobachtete Reflexe	1941 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3718
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9941 und 0.9847
Max./min. Restelektronendichte	0.209 und -0.267 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3718 / 0 / 239
Gütefaktor (GooF)	0.686
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0678
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0444

1.1.8  $C_5H_3tBuPPh_2NHAd \times 2 THF$ 

Kristallzüchter	Lars Finger
Bezeichnung	ME-78
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.51 x 0.36 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 10.5092(11) Å, $\alpha$ = 101.726(12)° b = 10.7488(11) Å, $\beta$ = 91.570(12)° c = 17.5852(18) Å, $\gamma$ = 117.387(11)°
Volumen	1710.2(3) Å <sup>3</sup>

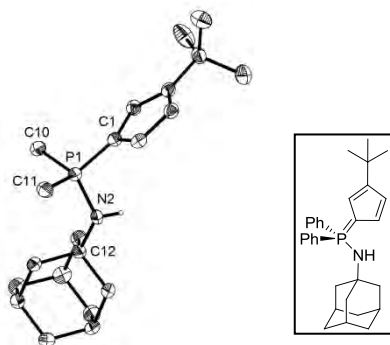


**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen THF pro asymmetrische Einheit.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.2 und 26.0°
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>54</sub> N O <sub>2</sub> P
Molekulargewicht	599.80
Dichte (berechnet)	1.165 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.114 mm <sup>-1</sup>
F(000)	652
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	14824
Zahl der unabhängigen Reflexe	5657 [R(int) = 0.0364]
Vollständigkeit bis 25.00°	93.9%
Beobachtete Reflexe	4295 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5657
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9831 und 0.9440
Max./min. Restelektronendichte	0.487 und -0.433 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	5657 / 0 / 395
Gütefaktor (GooF)	1.014
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1276
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0438

1.1.9  $C_5H_3tBuPMe_2NHAd$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-L10
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.42 x 0.16 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 6.5859(4) Å, $\alpha$ = 110.061(5)° b = 13.3865(9) Å, $\beta$ = 103.011(5)° c = 14.3070(9) Å, $\gamma$ = 99.785(5)°
Volumen	1111.49(12) Å <sup>3</sup>



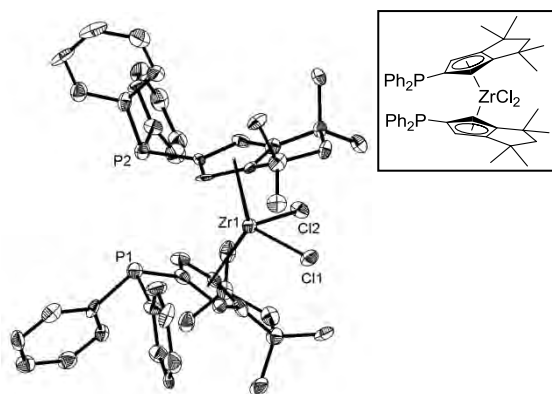
**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Ein in der asymmetrischen Einheit symmetriebedingt zur Hälfte befindliches Toluol-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

Bestimmung der Zelle	7942 Reflexe zwischen 1.6 und 27.1°
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> N P
Molekulargewicht	331.46
Dichte (berechnet)	0.990 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.125 mm <sup>-1</sup>
F(000)	364
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	3903
Zahl der unabhängigen Reflexe	3903 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	2825 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3903
Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
Max./min. Restelektronendichte	0.374 und -0.191 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3903 / 0 / 217
Gütefaktor (GooF)	0.890
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0963
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0374



1.1.10  $[(\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}})_2\text{ZrCl}_2]$ 

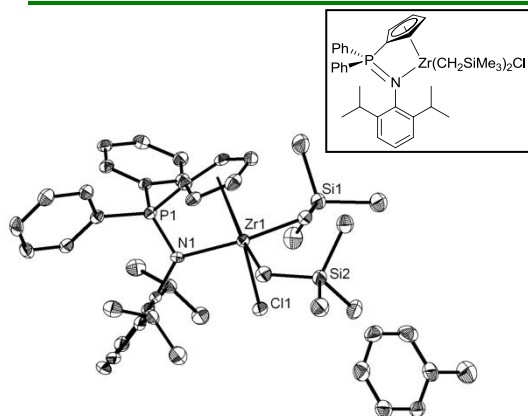
Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-Kompl
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.26 x 0.06 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a, Z = 8
Zellkonstanten	a = 21.980(5) Å, α = 90° b = 16.617(5) Å, β = 90° c = 23.196(5) Å, γ = 90°
Volumen	8472(4) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	3697 Reflexe zwischen 1.5 und 23.3°
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Zr
Molekulargewicht	852.96
Dichte (berechnet)	1.337 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.494 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3552
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	30527
Zahl der unabhängigen Reflexe	7450 [R(int) = 0.3093]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2151 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7450
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9526 und 0.9312
Max./min. Restelektronendichte	0.374 und -0.482 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7450 / 0 / 486
Gütefaktor (GooF)	0.591
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1286
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0554

1.1.11  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}] \times \text{Toluol}$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-158a1
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.24 x 0.09 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 14.402(5) Å, α = 90° b = 18.115(5) Å, β = 108.256(5)° c = 17.768(5) Å, γ = 90°
Volumen	4402(2) Å <sup>3</sup>

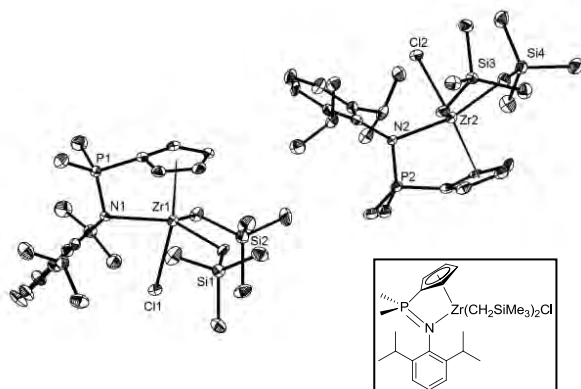


Bestimmung der Zelle	10367 Reflexe mit θ zwischen 1.6 und 27.1°
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>61</sub> Cl N P Si <sub>2</sub> Zr
Molekulargewicht	817.76
Dichte (berechnet)	1.234 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.431 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1728
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23410
Zahl der unabhängigen Reflexe	7756 [R(int) = 0.0728]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	4558 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7756
Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
Max./min. Restelektronendichte	0.287 und -0.308 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7756 / 0 / 462
Gütefaktor (GooF)	0.692
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0479
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0352

**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit.

1.1.12  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-158b1
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos
Kristallgröße	0.27 x 0.09 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 8
Zellkonstanten	a = 22.2327(10) Å, α = 90° b = 18.8119(7) Å, β = 111.007(4)° c = 16.1909(8) Å, γ = 90°
Volumen	6321.6(5) Å <sup>3</sup>

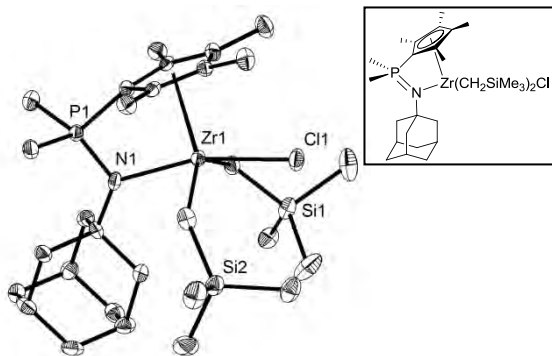


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit.

Bestimmung der Zelle	10507 Reflexe zwischen 4.6 und 27.1°
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>49</sub> Cl N P Si <sub>2</sub> Zr
Molekulargewicht	601.49
Dichte (berechnet)	1.264 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.574 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2544
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	28067
Zahl der unabhängigen Reflexe	11057 [R(int) = 0.1198]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.2%
Beobachtete Reflexe	5790 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	11057
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9425 und 0.9316
Max./min. Restelektronendichte	0.384 und -0.465 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	11057 / 0 / 619
Gütefaktor (GooF)	0.788
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0769
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0575

1.1.13  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-158c1
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.22 x 0.17 x 0.14 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.8148(8) Å, α = 90° b = 19.6562(12) Å, β = 91.442(7)° c = 16.8605(15) Å, γ = 90°
Volumen	3251.7(4) Å <sup>3</sup>



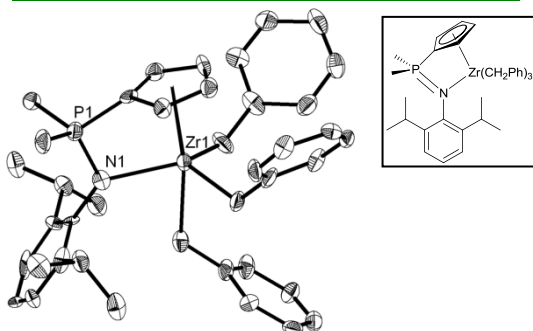
**Kommentar:** Während der Kristallstrukturanalyse zersetzte sich das Analysenmaterial, wodurch der Datensatz nicht vollständig ist. Die gesammelten Reflexe sind allerdings ausreichend für eine qualitativ hochwertige strukturelle Charakterisierung.

Bestimmung der Zelle	2900 Reflexe zwischen 1.6 und 27.1°
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>55</sub> Cl N P Si <sub>2</sub> Zr
Molekulargewicht	631.56
Dichte (berechnet)	1.290 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.562 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1344
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	3954
Zahl der unabhängigen Reflexe	3254 [R(int) = 0.0297]
Vollständigkeit bis 25.00°	47.4%
Beobachtete Reflexe	2108 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3254
Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
Max./min. Transmission	0.9255 und 0.8864
Max./min. Restelektronendichte	0.178 und -0.156 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3254 / 0 / 328
Gütefaktor (GooF)	0.730
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0397
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0287



1.1.14  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-191
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos
Kristallgröße	0.15 x 0.14 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 4
Zellkonstanten	a = 12.4020(10) Å, $\alpha$ = 90° b = 21.774(2) Å, $\beta$ = 90.842(6)° c = 12.5350(10) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	3384.6(5) Å <sup>3</sup>

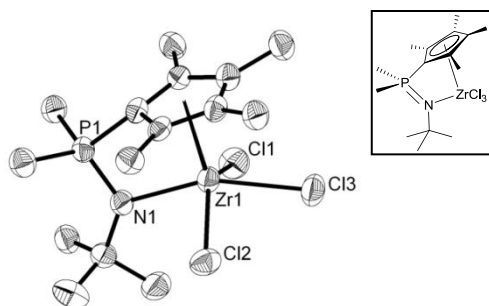


**Kommentar:** Während der Kristallstrukturanalyse zersetzte sich das Analysenmaterial, wodurch der Datensatz nicht vollständig ist. Die gesammelten Reflexe sind allerdings ausreichend für eine qualitativ hochwertige strukturelle Charakterisierung.

Bestimmung der Zelle	2056 Reflexe zwischen 2.3 und 26.1°
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> N P Zr
Molekulargewicht	664.98
Dichte (berechnet)	1.305 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.401 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1400
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	5599
Zahl der unabhängigen Reflexe	4380 [R(int) = 0.1077]
Vollständigkeit bis 25.00°	60.7%
Beobachtete Reflexe	1581 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4380
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.0984 und 0.8611
Max./min. Restelektronendichte	0.526 und -0.515 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	4380 / 0 / 394
Gütefaktor (GooF)	0.707
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1390
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0629

1.1.15  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu})\text{ZrCl}_3]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-260
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos
Kristallgröße	0.26 x 0.22 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.6391(4) Å, $\alpha$ = 90° b = 10.7515(6) Å, $\beta$ = 90° c = 18.2472(9) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	1891.04(16) Å <sup>3</sup>

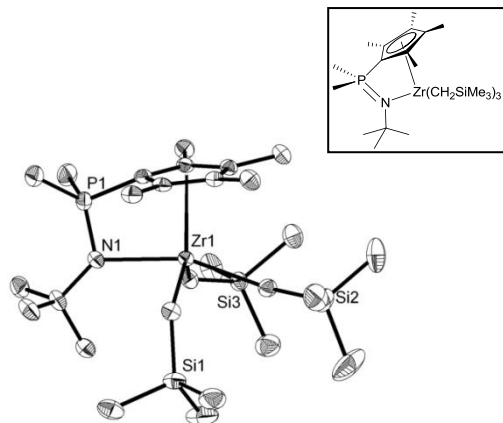


**Kommentar:** In der Festkörperstruktur ist das Molekül aufgrund der Verdrehung (Torsionswinkel *ipso*-C<sub>P</sub>-P-N-Zr ≠ 0) chiral. Der Wert des FLACK-Parameters (-0.01(7)) zeigt, dass die absolute Struktur richtig zugeordnet wurde. Der R<sub>1</sub>-Faktor der invertierten Struktur ist um über 0.2% schlechter.

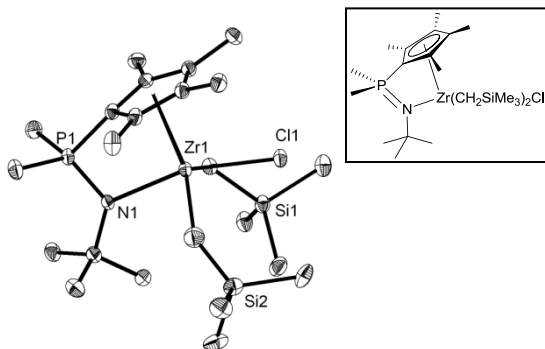
Bestimmung der Zelle	34556 Reflexe zwischen 2.2 und 26.9°
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> N P Zr
Molekulargewicht	449.92
Dichte (berechnet)	1.580 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.084 mm <sup>-1</sup>
F(000)	920
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23179
Zahl der unabhängigen Reflexe	3337 [R(int) = 0.0981]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2897 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3337
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.0973 und 0.6565
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	-0.01(7)
Max./min. Restelektronendichte	0.889 und -0.516 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3337 / 0 / 199
Gütefaktor (GooF)	1.058
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0927
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0381

1.1.16  $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	12498 Reflexe zwischen 1.5 und 27.1°
Bezeichnung	EQ-252	Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>60</sub> N P Si <sub>3</sub> Zr
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	605.22
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.03 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.164 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.484 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4	F(000)	1304
Zellkonstanten	a = 9.8107(4) Å, α = 90° b = 18.5370(6) Å, β = 104.069(4)° c = 19.5716(9) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	3452.5(2) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	18392
		Zahl der unabhängigen Reflexe	6072 [R(int) = 0.0440]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
		Beobachtete Reflexe	4216 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6072
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9309 und 0.9201
		Max./min. Restelektronendichte	0.369 und -0.236 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	6072 / 0 / 316
		Gütefaktor (Goof)	0.798
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0538
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0299

1.1.17  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	15848 Reflexe zwischen 1.3 und 27.1°
Bezeichnung	JK-102	Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> Cl N P Si <sub>2</sub> Zr
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	553.45
Kristallgröße	0.36 x 0.09 x 0.06 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.147 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.561 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4	F(000)	2352
Zellkonstanten	a = 40.6155(19) Å, α = 90° b = 9.8364(3) Å, β = 112.987(3)° c = 17.4210(7) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	6407.2(4) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	6800
		Zahl der unabhängigen Reflexe	6800 [R(int) = 0.0000]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	4775 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6800
		Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
		Max./min. Restelektronendichte	0.797 und -0.363 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	6800 / 21 / 322
		Gütefaktor (Goof)	0.850
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0719
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0328



**Kommentar:** Eine Neosilyl-Gruppe wurde fehlgeordnet verfeinert mit einem Besetzungsverhältnis von 71:29. Für die fehlgeordnete Gruppe mit niedrigerer Besetzung wurden alle Si-C- und C-C-Bindungslängen mit Hilfe

des „sadi“-restraints angepasst. Die Methylgruppen mussten für beide fehlgeordneten Neosilyl-Einheiten isotrop verfeinert werden. In der ORTEP-Darstellung ist nur die Gruppe mit größerem Besetzungsverhältnis dargestellt. Ein in der asymmetrischen Einheit zur Hälfte befindliches Toluol-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

1.1.18  $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$

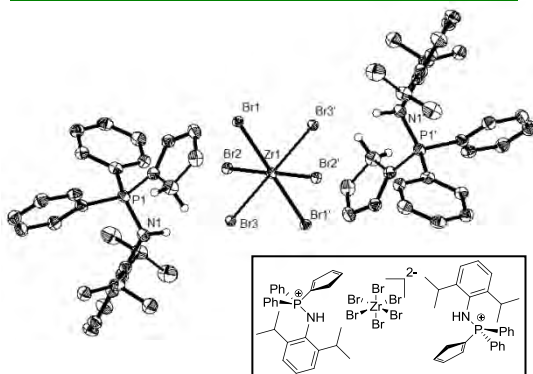
Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	30350 Reflexe zwischen 1.2 und 26.3°
Bezeichnung	EQ-253	Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> N <sub>4</sub> P Zr
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	475.80
Kristallgröße	0.90 x 0.26 x 0.20 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.285 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.525 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4	F(000)	1016
Zellkonstanten	a = 9.2364(3) Å, α = 90° b = 15.7920(3) Å, β = 104.263(2)° c = 17.3939(5) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	2458.89(12) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	30700
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4315 [R(int) = 0.0549]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	3585 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4315
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8836 und 0.7535
		Max./min. Restelektronendichte	0.382 und -0.179 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	4315 / 0 / 259
		Gütefaktor (GooF)	0.913
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0530
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0230

1.1.19  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{ZrCl}_3]$

Kristallzüchter	Michael Elffering	Bestimmung der Zelle	20250 Reflexe zwischen 2.3 und 27.2°
Bezeichnung	ME-32	Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>3</sub> N P Zr
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos	Molekulargewicht	528.02
Kristallgröße	0.24 x 0.15 x 0.14 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.579 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.936 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	C 2/c, Z = 8	F(000)	2176
Zellkonstanten	a = 34.92(4) Å, α = 90° b = 9.3259(4) Å, β = 95.175(5)° c = 13.6941(9) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	4442(5) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	16195
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4725 [R(int) = 0.0429]
		Vollständigkeit bis 20°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	3420 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4725
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8802 und 0.8066
		Max./min. Restelektronendichte	0.581 und -0.819 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	4725 / 0 / 250
		Gütefaktor (GooF)	1.046
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0913
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0375

1.1.20  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PPh}_2\text{NHDip}]_2[\text{ZrBr}_6]$ 

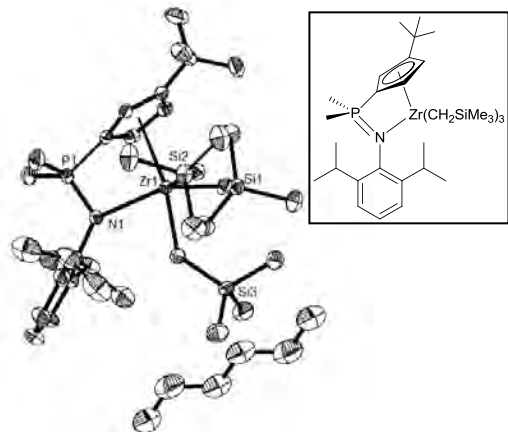
Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	8111 Reflexe zwischen 2.54 und 26.1°
Bezeichnung	ME-33	Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{Br}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{Zr}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	709.86
Kristallgröße	0.20 x 0.15 x 0.03 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.657 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	4.501 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2	F(000)	704
Zellkonstanten	a = 11.0226(5) Å, $\alpha$ = 88.153(4)° b = 11.0158(5) Å, $\beta$ = 65.964(3)° c = 12.8490(6) Å, $\gamma$ = 86.824(4)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	1422.61(11) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	12683
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5827 [R(int) = 0.0483]
		Vollständigkeit bis 25.00°	97.0%
		Beobachtete Reflexe	4340 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5827
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8768 und 0.4663
		Max./min. Restelektronendichte	0.785 und -0.791 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	5827 / 0 / 319
		Gütefaktor (GooF)	0.880
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0774
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0341



**Kommentar:** Die Protonen am Stickstoffatom sowie am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom des Cp-Rings wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Zwei Methyl-Kohlenstoffatome einer *iso*-Propyl-Gruppe mussten aufgrund der großen anisotropen Auslenkungsfaktoren, die sich weder mit *restraints* noch mit Splitpositionen verfeinern ließen, isotrop verfeinert werden.

1.1.21  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBuPMe}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3] \times \text{Hexan}$ 

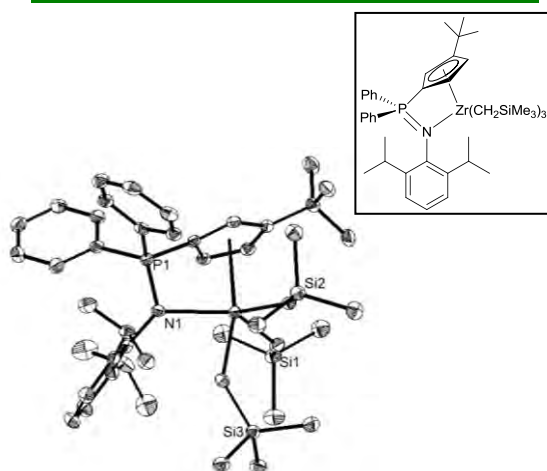
Kristallzüchter	Lars Finger	Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.0 und 26.0°
Bezeichnung	ME-89	Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{75}\text{N P Si}_3\text{Zr}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	752.45
Kristallgröße	0.30 x 0.27 x 0.18 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.124 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	0.388 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2	F(000)	814
Zellkonstanten	a = 12.0095(12) Å, $\alpha$ = 78.737(13)° b = 12.4591(13) Å, $\beta$ = 77.359(12)° c = 17.4299(19) Å, $\gamma$ = 61.520(11)°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	2224.2(4) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	20178
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7361 [R(int) = 0.0304]
		Vollständigkeit bis 25.00°	94.0%
		Beobachtete Reflexe	6069 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7361
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9197 und 0.8907
		Max./min. Restelektronendichte	0.497 und -0.460 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	7361 / 0 / 416
		Gütefaktor (GooF)	1.097
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0883
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0270



**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Hexan pro asymmetrische Einheit.

1.1.22  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPPh}_2\text{NDip})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ 

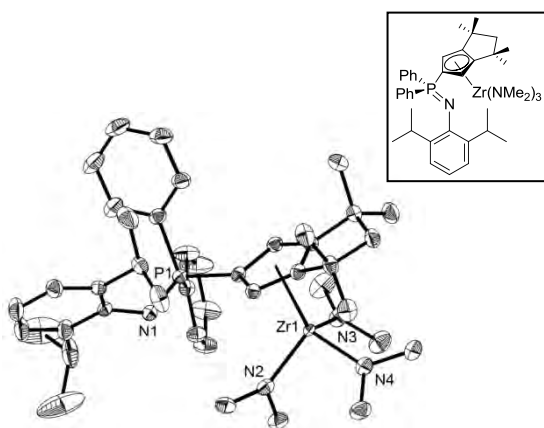
Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	ME-90
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.23 x 0.22 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 13.1518(3) Å, α = 90° b = 19.6670(5) Å, β = 101.154(2)° c = 17.8945(4) Å, γ = 90°
Volumen	4541.10(19) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	19704 Reflexe zwischen 1.6 und 27.2°
Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>72</sub> N P Si <sub>3</sub> Zr
Molekulargewicht	833.50
Dichte (berechnet)	1.219 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.387 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1784
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	29148
Zahl der unabhängigen Reflexe	8000 [R(int) = 0.0419]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	5688 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8000
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9660 und 0.9163
Max./min. Restelektronendichte	0.392 und -0.223 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	8000 / 0 / 476
Gütefaktor (Goof)	0.830
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0533
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0286

1.1.23  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	ME-149
Habitus, Farbe	prismatisch, braun
Kristallgröße	0.50 x 0.10 x 0.07 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1̄, Z = 2
Zellkonstanten	a = 8.6451(3) Å, α = 101.845(3)° b = 13.5540(5) Å, β = 93.657(3)° c = 18.4510(7) Å, γ = 104.302(3)°
Volumen	2035.39(13) Å <sup>3</sup>

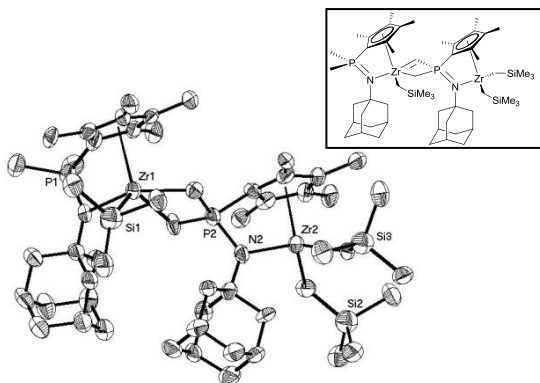


Bestimmung der Zelle	20991 Reflexe zwischen 4.7 und 27.2°
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>61</sub> N <sub>4</sub> P Zr
Molekulargewicht	744.14
Dichte (berechnet)	1.214 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.342 mm <sup>-1</sup>
F(000)	792
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	16259
Zahl der unabhängigen Reflexe	7089 [R(int) = 0.0408]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.9%
Beobachtete Reflexe	6138 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7089
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9977 und 0.8669
Max./min. Restelektronendichte	0.360 und -0.367 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	7089 / 0 / 447
Gütefaktor (Goof)	1.020
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0726
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0289



### 1.1.24 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\{\mu\text{-CH}_3,\mu\text{-CH}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{NAd}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	ME-213
Habitus, Farbe	prismatisch, blassgelb
Kristallgröße	0.30 x 0.09 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 11.7483(6) Å, α = 90° b = 39.505(2) Å, β = 99.619(4)° c = 14.3574(6) Å, γ = 90°
Volumen	6569.9(6) Å <sup>3</sup>

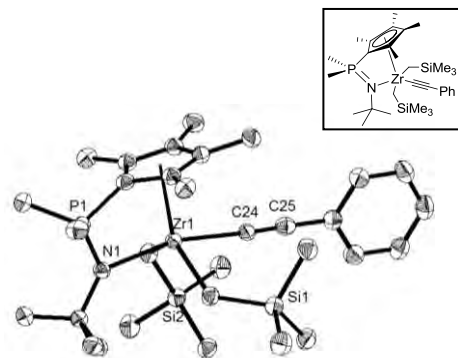


**Kommentar:** Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches, fehlgeordnetes Diethylether-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

Bestimmung der Zelle	11284 Reflexe zwischen 1.5 und 24.7°
Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>96</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1101.98
Dichte (berechnet)	1.114 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.451 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2344
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	33089
Zahl der unabhängigen Reflexe	10778 [R(int) = 0.2085]
Vollständigkeit bis 24.43°	99.4%
Beobachtete Reflexe	4666 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	10778
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9734 und 0.8765
Max./min. Restelektronendichte	0.717 und -1.137 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	10778 / 0 / 587
Gütefaktor (GoF)	0.736
R index (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1817
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0705

### 1.1.25 $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NtBu})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CCPh})]$

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-358
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.35 x 0.2 x 0.11 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 11.4492(9) Å, α = 90° b = 15.5012(8) Å, β = 96.419(7)° c = 18.7309(19) Å, γ = 90°
Volumen	3303.5(5) Å <sup>3</sup>

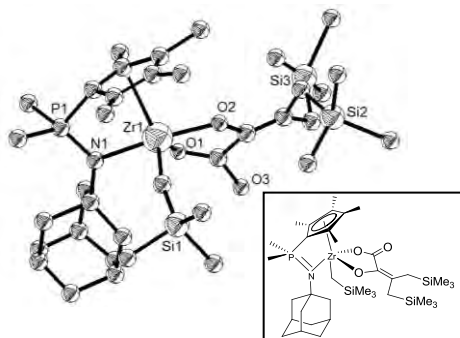


**Kommentar:** Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, die mit einem Extinktionskoeffizienten von 0.0129(9) abgeschlossen wurde.

Bestimmung der Zelle	41869 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> N P Si <sub>2</sub> Zr
Molekulargewicht	619.12
Dichte (berechnet)	1.245 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.473 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1320
Diffraktometertyp	IPDS2T
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	43600
Zahl der unabhängigen Reflexe	6986 [R(int) = 0.0508]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	5872 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6986
Extinktionskoeffizient	X = 0.0129(9)
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9717 und 0.8363
Max./min. Restelektronendichte	0.642 und -0.726 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	6986 / 0 / 341
Gütefaktor (GoF)	0.992
R index (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1066
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0392

### 1.1.26 $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}\kappa^1(\text{O})\text{:}\kappa^1(\text{O})\text{-(OOC(O)CC(CH}_2\text{SiMe}_3)_2)]$

Kristallzüchter	Michael Elffertding
Bezeichnung	ME-201
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.18 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 44.085 Å, α = 90° b = 9.612 Å, β = 103.10° c = 20.139 Å, γ = 90°
Volumen	8311.6 Å <sup>3</sup>

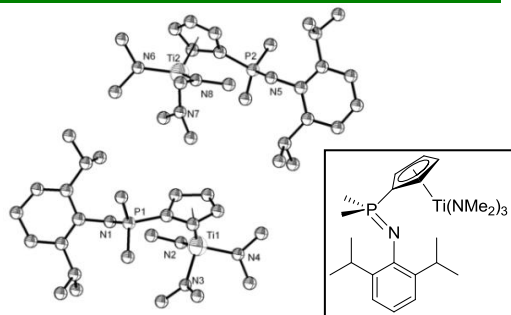


**Kommentar:** Aufgrund einer starken Verzwilligung und dem Auftreten von intensitätsstarken Satelliten konnte die Molekülstruktur nicht mit hinreichender Präzision verfeinert werden. Die Bindungslängen und Bindungswinkel, die mit verschiedenen *restraints* angepasst werden mussten, sind mit einer großen Standardabweichung versehen und sollten aufgrund dieser Tatsache nicht für eine detaillierte Strukturdiskussion verwendet werden. Die Zuordnung der Atome sowie die Konnektivität sind hingegen eindeutig. Als Darstellungshilfe wurde das Kugelmodell gewählt, da die Ellipsoide aufgrund der Verzwilligung teilweise sehr große Auslenkungsfaktoren besitzen.

Bestimmung der Zelle	27703 Reflexe zwischen 4.5 und 27.3°
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> N O <sub>3</sub> P Si <sub>3</sub> Zr
Molekulargewicht	767.36
Dichte (berechnet)	1.226 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.422 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3280
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	31213
Zahl der unabhängigen Reflexe	16552 [R(int) = 0.0877]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
Beobachtete Reflexe	12778 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	16552
Absorptionskorrektur	keine
FLACK-Parameter (absolute struct.)	0.35(17)
Max./min. Restelektronendichte	6.954 und -4.592 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	keine
Verwendete Programme	SIR-2004 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 2004) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	16552 / 26 / 797
Gütefaktor (GoF)	1.758
R index (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.4166
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1440

### 1.1.27 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NDip})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$

Kristallzüchter	Michael Elffertding
Bezeichnung	EQ-153
Habitus, Farbe	nadelnartig, gelb
Kristallgröße	0.10 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 2 <sub>1</sub> , Z = 2
Zellkonstanten	a = 15.3308(17) Å, α = 90° b = 8.0844(5) Å, β = 123.968(10)° c = 27.375(3) Å, γ = 90°
Volumen	2813.9(5) Å <sup>3</sup>

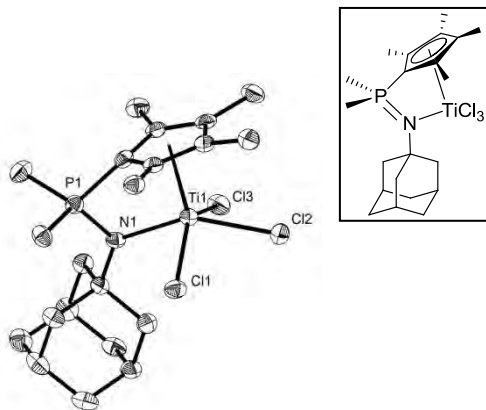


**Kommentar:** „Balls and Sticks“-Darstellung der Verbindung. Aufgrund der großen anisotropen Auslenkungsfaktoren nahezu aller Atome infolge der Verzwilligung musste auf eine anisotrope Verfeinerung verzichtet werden. Bei der Kristallstrukturanalyse wurde unter Hilfestellung von Herrn Dr. K. HARMS eine Zwillingsverfeinerung durchgeführt. Es wurde ein racemischer Zwillling mit einem FLACK-Parameter von 0.49(9) gefunden.

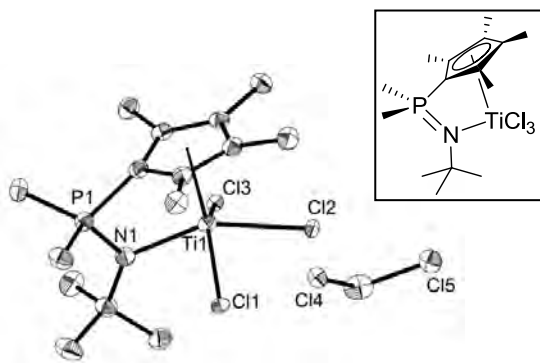
Bestimmung der Zelle	9188 Reflexe zwischen 2.62 und 25.85°
Summenformel	C <sub>47</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>
Molekulargewicht	824.23
Dichte (berechnet)	0.956 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.368 mm <sup>-1</sup>
F(000)	800
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	25017
Zahl der unabhängigen Reflexe	10846 [R(int) = 0.0698]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	5343 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	10846
Absorptionskorrektur	keine
FLACK-Parameter	0.49(9)
Max./min. Restelektronendichte	4.987 und -0.907 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Verfeinerung als meroedrischer Zwillling
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	10846 / 2 / 533
Gütefaktor (GoF)	1.403
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2291
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0803

1.1.28  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{TiCl}_3]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	7355 Reflexe zwischen 2.3 und 27.2°
Bezeichnung	EQ-184	Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{N P Ti}$
Habitus, Farbe	prismatisch, orange	Molekulargewicht	484.71
Kristallgröße	$0.27 \times 0.12 \times 0.03 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.489 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$0.848 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$C 2/c, Z = 4$	F(000)	2032
Zellkonstanten	$a = 34.9041(14) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 9.2387(3) \text{ \AA}, \beta = 96.010(3)^\circ$ $c = 13.4828(5) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	$4323.9(3) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	12827
		Zahl der unabhängigen Reflexe	3799 [R(int) = 0.0763]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	2351 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3799
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9333 und 0.8747
		Max./min. Restelektronendichte	$0.608$ und $-0.237 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	3799 / 0 / 250
		Gütefaktor (GooF)	0.848
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0810$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0402$

1.1.29  $(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{TiCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	18669 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	EQ-270	Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cl}_5\text{N P Ti}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	491.52
Kristallgröße	$0.35 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.497 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$1.079 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n, Z = 4$	F(000)	1016
Zellkonstanten	$a = 11.0416(5) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 8.0701(3) \text{ \AA}, \beta = 97.610(4)^\circ$ $c = 24.6978(12) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS3
Volumen	$2181.36(17) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	13171
		Zahl der unabhängigen Reflexe	3818 [R(int) = 0.0484]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
		Beobachtete Reflexe	3284 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3818
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8833 und 0.7193
		Max./min. Restelektronendichte	$0.538$ und $-0.507 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	3818 / 0 / 226
		Gütefaktor (GooF)	1.018
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0961$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0369$

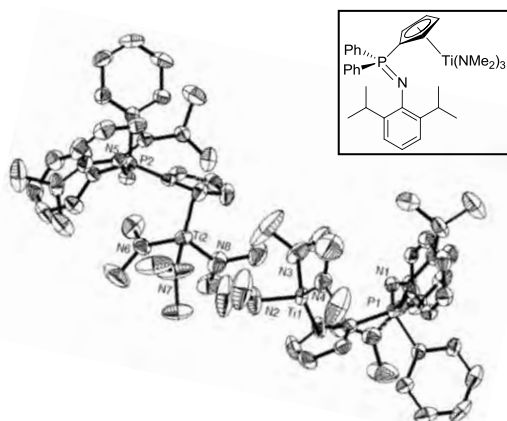


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Molekül pro asymmetrische Einheit.



1.1.30  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ 

Kristallzüchter	Michael Elffering
Bezeichnung	ME-04
Habitus, Farbe	nadelförmig, gelb
Kristallgröße	0.24 x 0.16 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 17.9339(16) Å, α = 90° b = 20.8303(12) Å, β = 108.120(5)° c = 19.2250(18) Å, γ = 90°
Volumen	6825.7(10) Å <sup>3</sup>

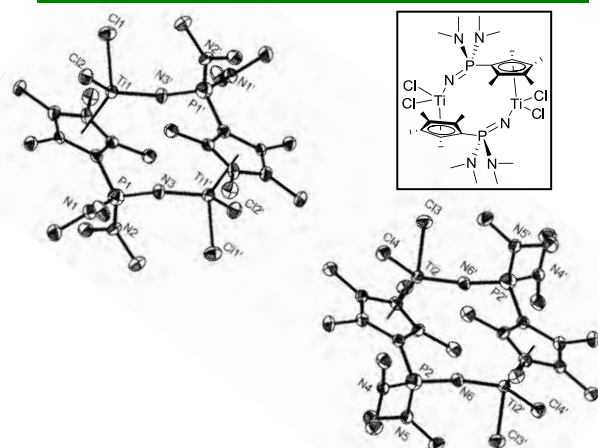


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. Drei Methylgruppen innerhalb der NMe<sub>2</sub>-Einheiten sind fehlgeordnet (Besetzung 0.4-0.6). Die Lagefehlordnung wurde unter Zuhilfenahme von „sadi“ *restraints* und „eadp“ *constraints* verfeinert. Für fehlgeordnete NMe<sub>2</sub>-Gruppen sind in der ORTEP-Darstellung nur die anteilmäßig stärker besetzten Gruppierungen dargestellt.

Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe zwischen 2.0 bis 25.6°
Summenformel	C <sub>70</sub> H <sub>98</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1209.30
Dichte (berechnet)	1.177 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.326 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2592
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	53140
Zahl der unabhängigen Reflexe	13192 [R(int) = 0.0938]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	5764 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	13192
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9497 und 0.9259
Max./min. Restelektronendichte	0.438 und -0.270 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	13192 / 3 / 786
Gütefaktor (GooF)	0.695
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0950
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0479

1.1.31  $[\mu\text{-}\{\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{N}\}\text{TiCl}_2]_2$ 

Kristallzüchter	Michael Elffering
Bezeichnung	EQ-341
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.18 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /a, Z = 4
Zellkonstanten	a = 16.7352(9) Å, α = 90° b = 13.3485(6) Å, β = 117.415(4)° c = 17.2929(10) Å, γ = 90°
Volumen	3429.2(3) Å <sup>3</sup>

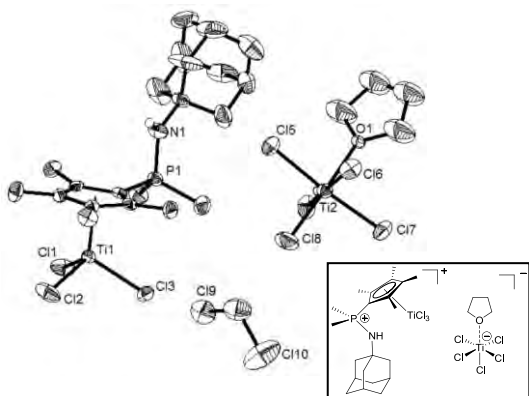


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversions-symmetrisches Dimer. Zwei Hälften je einer dimeren Baugruppe bilden die asymmetrische Einheit, so dass sich in der Elementarzelle jeweils zwei Dimere mit etwas veränderten Bindungsparametern befinden.

Bestimmung der Zelle	5784 Reflexe zwischen 1.3 und 26.8°
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>
Molekulargewicht	744.24
Dichte (berechnet)	1.442 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.898 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1552
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	20228
Zahl der unabhängigen Reflexe	7246 [R(int) = 0.1084]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2937 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7246
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9650 und 0.8551
Max./min. Restelektronendichte	0.440 und -0.441 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	Sir-2002 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 2002) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	7246 / 0 / 377
Gütefaktor (GooF)	0.653
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0744
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0432

1.1.32  $[\eta^5-(C_5Me_4PMe_2NHAd)TiCl_3][TiCl_4(thf)] \times CH_2Cl_2$ 

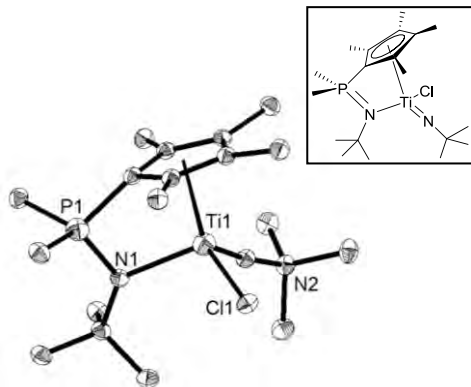
Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.3 und 25.9°
Bezeichnung	ME-10	Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>10</sub> N O P Ti <sub>2</sub>
Habitus, Farbe	prismatisch, rot	Molekulargewicht	867.89
Kristallgröße	0.21 x 0.15 x 0.15 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.539 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.206 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> , Z = 2	F(000)	888
Zellkonstanten	a = 8.7470(5) Å, α = 90° b = 25.6720(19) Å, β = 85.030(7)° c = 8.3700(5) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	1872.4(2) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	14808
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7173 [R(int) = 0.0242]
		Vollständigkeit bis 20°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	5376 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7173
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8398 und 0.7858
		FLACK-Parameter (absolute Struktur)	-0.01(3)
		Max./min. Restelektronendichte	0.591 und -0.534 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7173 / 1 / 362
		Gütefaktor (GooF)	0.891
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0745
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0335



**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pro asymmetrische Einheit. Das stickstoffgebundene Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Der Wert des FLACK-Parameters (-0.01(3)) zeigt, dass die absolute Struktur richtig zugeordnet wurde.

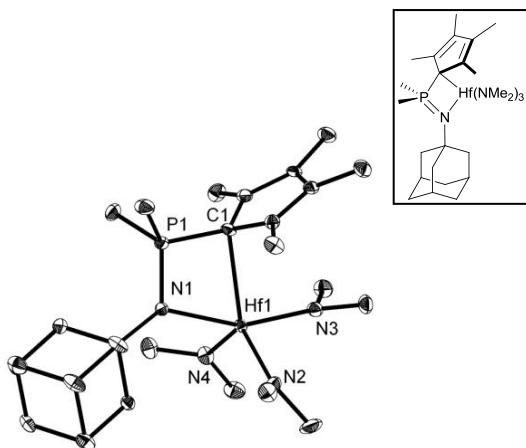
1.1.33  $[(\eta^5:\eta^1-C_5Me_4PMe_2NtBu)Ti(NtBu)Cl]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	14235 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	EQ-335	Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> Cl N <sub>2</sub> P Ti
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	406.82
Kristallgröße	0.25 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.245 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.595 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4	F(000)	872
Zellkonstanten	a = 10.2394(3) Å, α = 90° b = 17.1893(8) Å, β = 100.340(3)° c = 12.5359(4) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS3
Volumen	2170.59(14) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Winkelbereich der Datensammlung	4.69 bis 26.73°
		Anzahl der Reflexe	15889
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4575 [R(int) = 0.0549]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
		Beobachtete Reflexe	3418 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4575
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9429 und 0.8655
		Max./min. Restelektronendichte	0.294 und -0.404 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	4575 / 0 / 229
		Gütefaktor (GooF)	1.016
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0984
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0417



1.1.34  $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ 

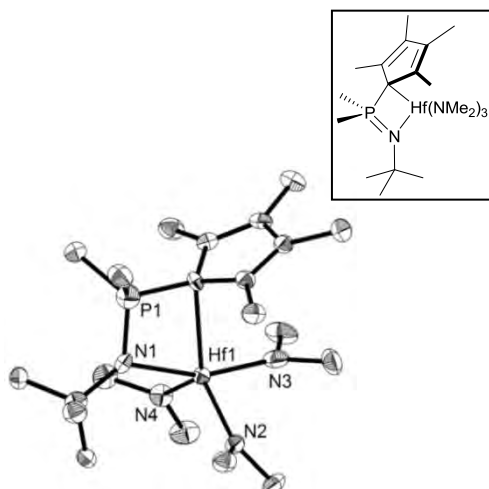
Kristallzüchter	Michael Elffering
Bezeichnung	EQ-234
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.15 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.0278(4) Å, α = 90° b = 28.2233(9) Å, β = 100.190(3)° c = 10.0820(4) Å, γ = 90°
Volumen	2808.38(18) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	21569 Reflexe zwischen 2.9 und 27.2°
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>51</sub> Hf N <sub>4</sub> P Zr
Molekulargewicht	641.18
Dichte (berechnet)	1.516 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.793 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1312
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	13644
Zahl der unabhängigen Reflexe	4934 [R(int) = 0.0389]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	4363 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4934
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8044 und 0.5030
Max./min. Restelektronendichte	0.883 und -2.133 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	4934 / 0 / 310
Gütefaktor (GooF)	1.386
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0901
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0179

1.1.35  $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ 

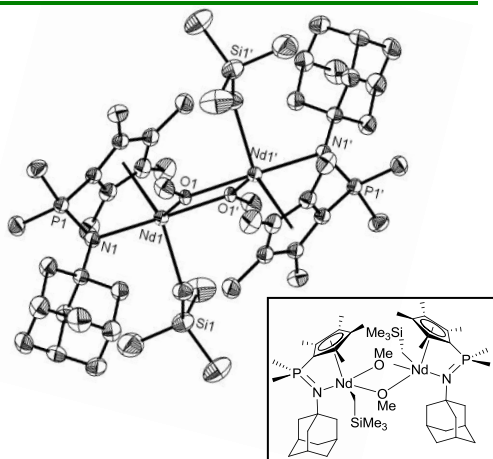
Kristallzüchter	Michael Elffering
Bezeichnung	EQ-327
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.2254(3) Å, α = 90° b = 15.8294(5) Å, β = 104.134(2)° c = 17.3834(5) Å, γ = 90°
Volumen	2461.69(13) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	19834 Reflexe zwischen 1.3 bis 27.2°
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> Hf N <sub>4</sub> P
Molekulargewicht	563.07
Dichte (berechnet)	1.519 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4.315 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1144
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23002
Zahl der unabhängigen Reflexe	5209 [R(int) = 0.0473]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	4085 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5209
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.6974 und 0.4503
Max./min. Restelektronendichte	2.345 und -0.893 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5209 / 0 / 260
Gütefaktor (GooF)	0.929
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0693
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0289

1.1.36  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{OMe}]_2$ 

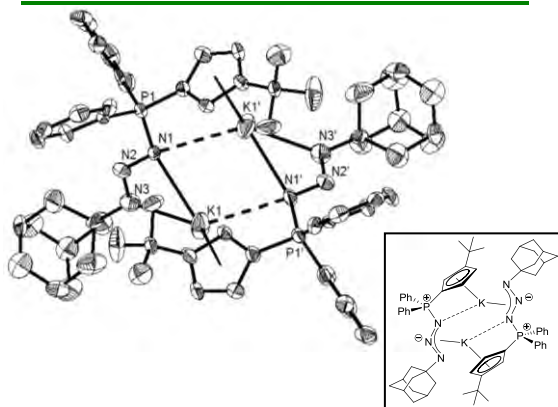
Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe zwischen 2 und 26.0°
Bezeichnung	EQ-127	Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Nd}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$
Habitus, Farbe	prismatisch, grün	Molekulargewicht	1370.16
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.05 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.344 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	1.641 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 1	F(000)	614
Zellkonstanten	a = 11.5382(13) Å, $\alpha$ = 100.313(5)° b = 11.8124(15) Å, $\beta$ = 96.935(5)° c = 13.6095(15) Å, $\gamma$ = 109.057(5)°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	1692.6(3) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	5601
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5601 [R(int) = 0.0000]
		Vollständigkeit bis 25.00°	94.1%
		Beobachtete Reflexe	5035 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5601
		Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
		Max./min. Transmission	0.5612 und 0.5558
		Max./min. Restelektronendichte	1.362 und -1.655 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	5601 / 0 / 290
		Gütefaktor (GooF)	1.094
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0814
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0326



**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionsymmetrisches Dimer. Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches Toluol-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

1.1.37  $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_3\text{tBuPPh}_2\text{N}_3\text{Ad}]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	6135 Reflexe zwischen 1.5 und 26.5°
Bezeichnung	ME-109	Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{K N}_3\text{P}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	521.71
Kristallgröße	0.16 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.006 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.220 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	I 2/a, Z = 8	F(000)	2224
Zellkonstanten	a = 27.4579(18) Å, $\alpha$ = 90° b = 10.4628(7) Å, $\beta$ = 95.381(5)° c = 24.0955(17) Å, $\gamma$ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	6891.8(8) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	24471
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7313 [R(int) = 0.1689]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	2398 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7313
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9869 und 0.9656
		Max./min. Restelektronendichte	1.104 und -0.494 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7313 / 0 / 328
		Gütefaktor (GooF)	0.792
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2720
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0988

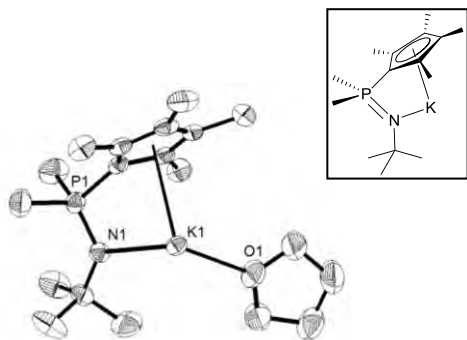


**Kommentar:** Aufgrund eines schlechten Datensatzes musste undefinierbare Restelektronendichte mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt werden. Der R<sub>1</sub>-Wert ist mit 9.88% immernoch als relativ schlecht zu beziffern. Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer.

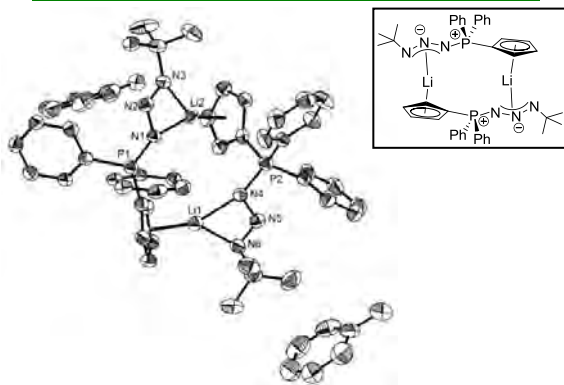


1.1.38  $[\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})(\text{thf})]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	7967 Reflexe zwischen 2.2 und 26.0°
Bezeichnung	EQ-L7K	Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{KNO}_2\text{P}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	363.55
Kristallgröße	$0.51 \times 0.18 \times 0.06 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.125 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$0.327 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ , $Z = 4$	$F(000)$	792
Zellkonstanten	$a = 10.4872(12) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.6158(8) \text{ \AA}$ , $\beta = 99.258(14)^\circ$ $c = 19.534(2) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	$2146.4(4) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	16444
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4123 [ $R(\text{int}) = 0.0856$ ]
		Vollständigkeit bis 25.00°	98.4%
		Beobachtete Reflexe	2224 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4123
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9807 und 0.8511
		Max./min. Restelektronendichte	$0.356$ und $-0.306 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	4123 / 0 / 217
		Gütefaktor (GooF)	0.833
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1138$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0398$

1.1.39  $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{N}_3t\text{Bu})]_2 \times 2 \text{ Toluol}$ 

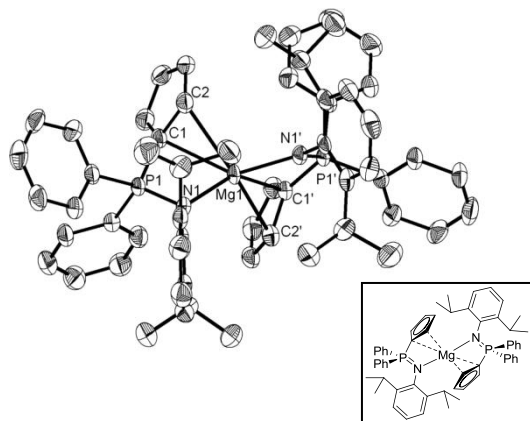
Kristallzüchter	Michael Elfferding	Bestimmung der Zelle	2128 Reflexe zwischen 4.2 und 26.2°
Bezeichnung	eq277	Summenformel (Elementarzelle)	$\text{C}_{105}\text{H}_{116}\text{Li}_4\text{N}_{12}\text{P}_4$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	1697.82
Kristallgröße	$0.26 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.167 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	$0.131 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P \bar{1}$ , $Z = 2$	$F(000)$	902
Zellkonstanten	$a = 8.8947(6) \text{ \AA}$ , $\alpha = 108.360(5)^\circ$ $b = 14.1392(10) \text{ \AA}$ , $\beta = 93.438(6)^\circ$ $c = 21.2915(14) \text{ \AA}$ , $\gamma = 105.717(6)^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	$2415.2(3) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	24559
		Zahl der unabhängigen Reflexe	24560 [ $R(\text{int}) = 0.0000$ ]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
		Beobachtete Reflexe	9431 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	24560
		Absorptionskorrektur	keine
		Max./min. Restelektronendichte	$0.195$ und $-0.273 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	nicht-meroeodrischer Zwillling (hklF5)
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	24560 / 0 / 591
		Gütefaktor (GooF)	0.635
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0756$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0420$



**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit 1.5 Molekülen Toluol pro asymmetrische Einheit. Das halbbesetzte Toluol-Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und wurde fehlgeordnet verfeinert (erste Lage ist um 180° gegen zweite Lage verdreht; nicht abgebildet in der ORTEP-Darstellung). Die Verfeinerung der Struktur erfolgte als nicht-meroeodrischer Zwillling (BASF = 0.38705). Bei der Strukturlösung und -verfeinerung war Herr Dr. Klaus Harms behilflich.

1.1.40  $[(\eta^2:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NDip})_2\text{Mg}]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-142
Habitus, Farbe	uneinheitlich, blassgelb
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.18 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 21.0532(16) Å, α = 90° b = 15.2664(15) Å, β = 98.256(9)° c = 18.5507(15) Å, γ = 90°
Volumen	5900.5(9) Å <sup>3</sup>

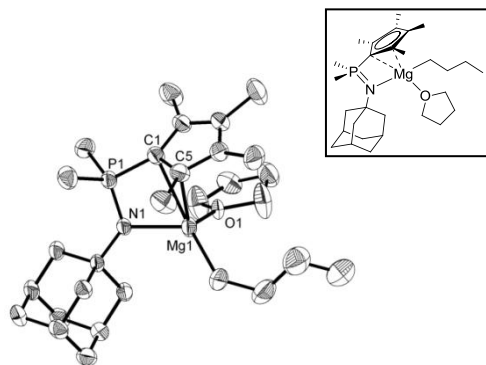


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer. Das Proton am Kohlenstoffatom des Cp-Rings, welches mit dem Metallzentrum wechselwirkt, wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Zwei in der asymmetrischen Einheit befindliche symmetriebedingt halbbesetzte Benzol-Moleküle konnten nicht befriedigend verfeinert werden und wurden deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.0 und 25.9°
Summenformel	C <sub>70</sub> H <sub>74</sub> Mg N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	873.34
Dichte (berechnet)	0.983 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.117 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1864
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	5001
Zahl der unabhängigen Reflexe	5001 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis 25.00°	96.2%
Beobachtete Reflexe	2673 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5001
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.3196 und 0.8791
Max./min. Restelektronendichte	0.520 und -0.496 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5001 / 0 / 293
Gütefaktor (GooF)	0.838
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1746
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0690

1.1.41  $[(\eta^2:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{MgBu}(\text{thf})]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-299
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.1441(8) Å, α = 90° b = 15.8709(13) Å, β = 94.537(12)° c = 22.034(2) Å, γ = 90°
Volumen	2839.1(4) Å <sup>3</sup>

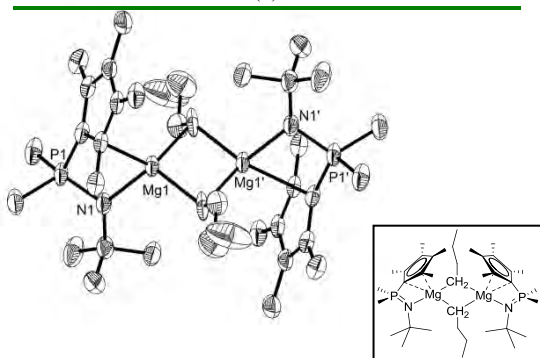


**Kommentar:** Die Butyl-Gruppe ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 55:45. Für die Verfeinerung der geringer besetzten Butyl-Gruppe wurden „dfix“, „sadi“ und „isor“ restraints verwendet. In der ORTEP-Darstellung ist nur die Kette mit größerem Besetzungsverhältnis dargestellt.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 1.4 und 25.6°
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> Mg N O P
Molekulargewicht	483.98
Dichte (berechnet)	1.132 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.140 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1064
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	25276
Zahl der unabhängigen Reflexe	5001 [R(int) = 0.0994]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2905 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5001
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.012 und 0.9301
Max./min. Restelektronendichte	0.468 und -0.282 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	5001 / 20 / 324
Gütefaktor (GooF)	0.848
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1066
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0442

1.1.42  $[(\eta^2:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{MgBu}]_2$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	JK-108
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.2 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a, Z = 4
Zellkonstanten	a = 18.9676(7) Å, $\alpha$ = 90° b = 10.4518(5) Å, $\beta$ = 105.880(3)° c = 21.8098(8) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	4158.7(3) Å <sup>3</sup>

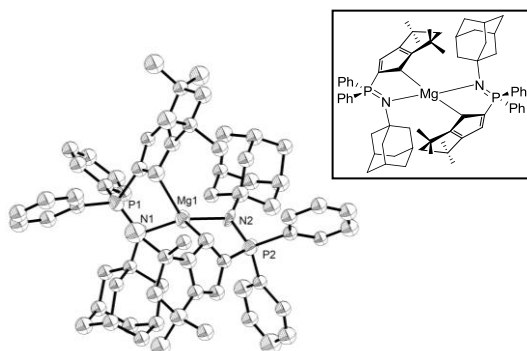


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionsymmetrisches Dimer. Für die Verfeinerung der Butyl-Gruppe wurden die *restraints* „sadi“ und „dfix“ verwendet.

Bestimmung der Zelle	7944 Reflexe zwischen 4.7 und 27.2°
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> Mg <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	667.54
Dichte (berechnet)	1.066 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.161 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1472
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	11360
Zahl der unabhängigen Reflexe	3638 [R(int) = 0.0524]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	2538 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3638
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9914 und 0.9645
Max./min. Restelektronendichte	0.663 und -0.326 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	3638 / 5 / 217
Gütefaktor (GooF)	0.990
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1538
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0569

1.1.43  $[(\eta^2:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})_2\text{Mg}]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-303
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.06 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 15.532(3) Å, $\alpha$ = 83.975(14)° b = 15.383(2) Å, $\beta$ = 83.981(16)° c = 15.736(3) Å, $\gamma$ = 64.547(13)°
Volumen	3368.6(11) Å <sup>3</sup>

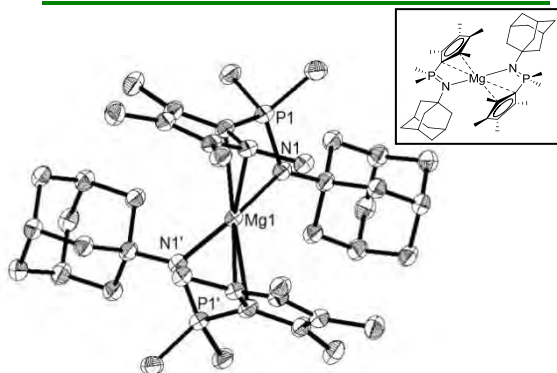


**Kommentar:** Für die Darstellung der Kohlenstoffatome wurde das „Balls and Sticks“-Modell verwendet, da eine anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoffatome aufgrund der erhaltenen Messdaten nicht möglich war. Das Proton am Kohlenstoffatom des Cp-Rings, welches an das Magnesiumatom gebunden ist, wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Drei der vier Phenyl-Ringe mussten mit dem „flat“-restraint in eine planare Konformation gebracht werden. Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches Hexan-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

Bestimmung der Zelle	1481 Reflexe zwischen 1.5 und 21.5°
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>82</sub> Mg N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1013.61
Dichte (berechnet)	0.999 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.110 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1092
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	11882
Zahl der unabhängigen Reflexe	9566 [R(int) = 0.1504]
Vollständigkeit bis 25.00°	66.3%
Beobachtete Reflexe	950 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9566
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9978 und 0.9934
Max./min. Restelektronendichte	0.193 und -0.181 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	9566 / 9 / 330
Gütefaktor (GooF)	0.450
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2018
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0809

1.1.44  $[(C_5Me_4PMe_2NAd)_2Mg] \times Toluol$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-352
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.30 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 17.8750(10) Å, α = 90° b = 10.1407(14) Å, β = 102.816(4)° c = 24.2864(14) Å, γ = 90°
Volumen	4292.6(7) Å <sup>3</sup>

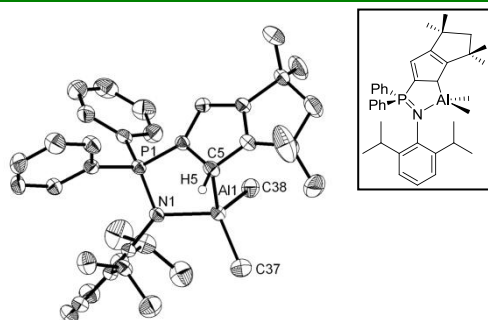


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer. Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches Toluol-Molekül ist auf einem kristallographischen Inversionszentrum fehlgeordnet (Besetzung 0.5). Die an der Fehlordnung beteiligten Atome wurden unter zu Hilfenahme von „isor“ und „delu“ *restraints* verfeinert. Das fehlgeordnete Toluol-Molekül wurde in der ORTEP-Darstellung der Übersicht halber nicht mit abgebildet. Die dazugehörigen Protonen konnten nicht verfeinert werden.

Bestimmung der Zelle	11612 Reflexe zwischen 1.7 und 27.1°
Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>66</sub> MgN <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	745.27
Dichte (berechnet)	1.153 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.150 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1616
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	15167
Zahl der unabhängigen Reflexe	4527 [R(int) = 0.0634]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	3097 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4527
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9852 und 0.9565
Max./min. Restelektronendichte	1.258 und -0.549 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4527 / 12 / 264
Gütefaktor (GooF)	1.014
R index (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2145
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0664

1.1.45  $[(\eta^1:\eta^1-Cp^TM PPh_2NDip)AlMe_2]$ 

Kristallzüchter	Michael Elfferding
Bezeichnung	EQ-141
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1̄, Z = 2
Zellkonstanten	a = 11.7966(14) Å, α = 92.978(14)° b = 12.3992(16) Å, β = 112.423(13)° c = 12.8650(14) Å, γ = 94.766(15)°
Volumen	1726.3(4) Å <sup>3</sup>



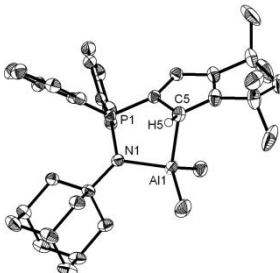
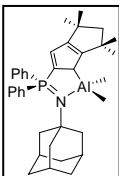
**Kommentar:** Das Proton am sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom des Cp-Rings wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.0 und 26.0°
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>49</sub> AlN <sub>2</sub> P
Molekulargewicht	577.73
Dichte (berechnet)	1.111 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.130 mm <sup>-1</sup>
F(000)	624
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	15656
Zahl der unabhängigen Reflexe	5730 [R(int) = 0.0412]
Vollständigkeit bis 25.00°	94.2%
Beobachtete Reflexe	3821 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5730
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9863 und 0.9647
Max./min. Restelektronendichte	0.300 und -0.257 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	5730 / 0 / 384
Gütefaktor (GooF)	0.882
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0962
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0354



1.1.46  $[(\eta^1:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{AlMe}_2]$

Kristallzüchter	Michael Elfferting	Bestimmung der Zelle	15157 Reflexe zwischen 2.1 und 27.2°
Bezeichnung	eq164	Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>47</sub> AlN P
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	551.70
Kristallgröße	0.14 x 0.10 x 0.07 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.042 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	0.125 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2	F(000)	596
Zellkonstanten	a = 9.6529(6) Å, $\alpha$ = 83.549(4)° b = 10.1218(5) Å, $\beta$ = 80.706(4)° c = 19.3995(10) Å, $\gamma$ = 70.291(4)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	1757.54(17) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	6184
		Zahl der unabhängigen Reflexe	6184 [R(int) = 0.0000]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	4659 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6184
		Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
		Max./min. Restelektronendichte	0.298 und -0.226 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	6184 / 0 / 372
		Gütefaktor (GooF)	0.959
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0863
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0353

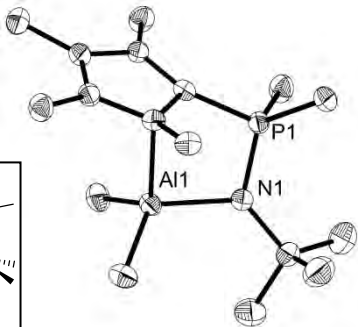



**Kommentar:** Das Proton am sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom des Cp-Rings wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet und verfeinert. Ein in der asymmetrischen Einheit auf einem kristallographischen Inversionen-

<b>Kommentar:</b> Das Proton am sp <sup>3</sup> -hybridisierten Kohlenstoffatom des Cp-Rings wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet und verfeinert. Ein in der asymmetrischen Einheit auf einem kristallographischen Inversionszentrum positioniertes halbbesetztes Hexan-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt. Die CH <sub>2</sub> (CME <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Gruppe ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 51:49. In der ORTEP-Darstellung ist nur das betreffende Kohlenstoffatom mit größerem Besetzungsverhältnis dargestellt.		SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997)
		Diamond 3.0, STOE IPDS2
	Daten / <i>restraints</i> / Parameter	6184 / 0 / 372
	Gütefaktor (Goof)	0.959
	R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0863
R-Wert [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0353	

1.1.47  $[(\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{AlMe}_2]$

Kristallzüchter	Michael Elffering	Bestimmung der Zelle	16230 Reflexe zwischen 1.2 und 26.3°
Bezeichnung	eq272	Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> AlNP
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	309.39
Kristallgröße	0.40 x 0.34 x 0.15 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.096 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.187 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> , Z = 4	F(000)	680
Zellkonstanten	a = 8.7464(3) Å, α = 90° b = 16.4302(7) Å, β = 96.352(3)° c = 13.1313(4) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	1875.45(12) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	13556
		Zahl der unabhängigen Reflexe	6618 [R(int) = 0.0402]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	5934 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6618
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	1.1458 und 0.853
		FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.07(7)
		Max./min. Restelektronendichte	0.680 und -0.261 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	6618 / 1 / 383
		Gütefaktor (GooF)	0.986
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0805
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0336

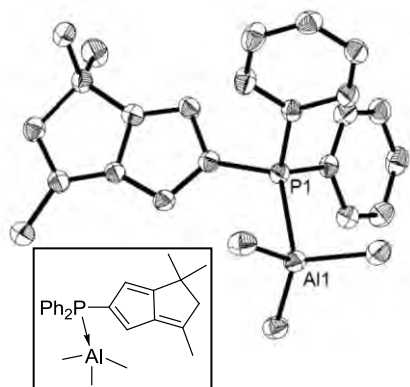


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in der ORTEP-Darstellung nur Eines abgebildet.

**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in der ORTEP-Darstellung nur Eines abgebildet.

1.1.48  $P\text{-(Flv}^{\text{--}}\text{PPh}_2)\text{AlMe}_3$ 

Kristallzüchter	Michael Elffering
Bezeichnung	ME-53
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.30 x 0.18 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a, Z = 8
Zellkonstanten	a = 31.0900(15) Å, $\alpha$ = 90° b = 8.4570(3) Å, $\beta$ = 93.279(4)° c = 18.2280(8) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	4784.8(4) Å <sup>3</sup>

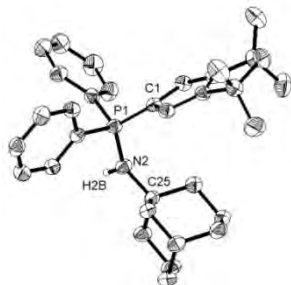
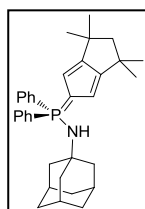


**Kommentar:** Eine auf den Datensatz angewandte Absorptionskorrektur führte zu erhöhten R-Werten und schlug somit fehl. In der Konsequenz wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Bestimmung der Zelle	6111 Reflexe zwischen 1.3 und 27.1°
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> Al P
Molekulargewicht	402.47
Dichte (berechnet)	1.117 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.160 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1728
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	15723
Zahl der unabhängigen Reflexe	5067 [R(int) = 0.0700]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	2771 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5067
Absorptionskorrektur	keine
Max./min. Transmission	0.9905 und 0.9535
Max./min. Restelektronendichte	0.235 und -0.234 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Lagen berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5067 / 0 / 259
Gütefaktor (GooF)	0.744
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0614
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0396

1.1.49  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHAd}$ 

Kristallzüchter	Michael Elffering
Bezeichnung	EQ-24
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.30 x 0.15 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.6538(10) Å, $\alpha$ = 90° b = 10.6835(7) Å, $\beta$ = 97.266(12)° c = 33.496(3) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	3781.9(6) Å <sup>3</sup>



**Kommentar:**<sup>[4]</sup> Die Verbindung kristallisiert mit einem vollständig und zwei symmetriebedingt zur Hälfte besetzten Benzol Molekülen pro asymmetrische Einheit. Die beiden letzteren unterliegen einer Positionsfehlordnung um die C<sub>6</sub>-Achse mit Besetzungsverhältnissen von 53:47 und 51:49. Durch die ausgeprägte Fehlordnung war es nicht möglich die betreffenden

Kohlenstoffatome isotrop zu verfeinern. Des Weiteren mussten *constraints* und *restraints* eingesetzt werden („dfix“ und „eadp“). Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Struktur wurde bereits für die Deponierung bei der CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[5]</sup>

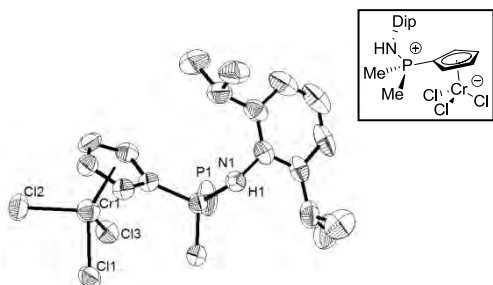
Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe zwischen 2.0 und 26.0°
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N P
Molekulargewicht	651.87
Dichte (berechnet)	1.145 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.105 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1408
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	29253
Zahl der unabhängigen Reflexe	7406 [R(int) = 0.1205]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	4454 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7406
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9875 und 0.9692
Max./min. Restelektronendichte	0.511 und -0.387 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7406 / 10 / 431
Gütefaktor (GooF)	0.832
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1613
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0582

## 1.2 Kristallstrukturen von nicht selbst synthetisierten Verbindungen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen von insgesamt 90 organischen und metallorganischen Verbindungen vorgestellt. Die Synthese der Verbindungen sowie die Einkristallzucht wurden von Mitarbeitern der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt und sind Bestandteil von Diplom- oder Promotionsarbeiten. Im Folgenden werden Angaben zu den Kristalleigenschaften, der Datensammlung sowie der Strukturlösung und -verfeinerung gemacht. Des Weiteren findet sich für jede Molekülstruktur jeweils eine ORTEP-Darstellung, wobei kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, falls sie nicht von besonderer strukturemischer Relevanz sind, der Übersichtlichkeit halber nicht mit dargestellt sind. Thermische Ellipsoide sind, falls nicht anders angegeben, für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Bei sehr kompliziert aufgebauten Molekülen ist die Strukturformel (CHEM-DRAW-Abbildung) zur besseren Veranschaulichung oft ohne koordinierte Lösungsmittelmoleküle und/oder monomer dargestellt (Kennzeichnung durch \*). Die Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Moleküle mit entsprechender nicht-zentrosymmetrischer Raumgruppe erfolgte durch Auswertung des FLACK-Parameters.<sup>[1]</sup> Die kristallographischen Daten, die für die Strukturlösung und -verfeinerung relevant sind (z. B. ins-, res-, sum-, hkl-Files) sind in dem Ordner des entsprechenden Kristallzüchters unter der Bezeichnung der Messung hinterlegt. In diesem Ordner befindet sich ein Unterordner mit der Bezeichnung „pub“, in welchem rtf-, cif-, diamdoc- und png-Files (inklusive Kugelmodell, ORTEP-Darstellung und ggf. Packungseffekte) sowie ein pdf-File, das den checkcif-Report enthält, deponiert sind.

### 1.2.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PMe}_2\text{NHDip})\text{CrCl}_3]$

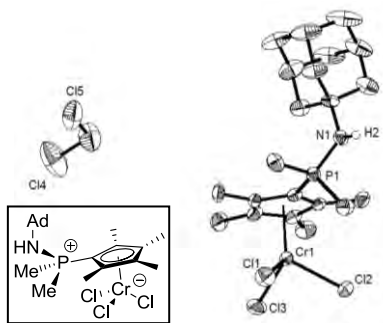
Kristallzüchter	Boris Neuwald	Bestimmung der Zelle	5777 Reflexe zwischen 2.3 und 25.4°
Bezeichnung	BND-10	Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{CrN P}$
Habitus, Farbe	plättchenförmig, blau	Molekulargewicht	459.74
Kristallgröße	0.30 x 0.12 x 0.02 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.337 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	0.925 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P b c a, Z = 8	F(000)	1912
Zellkonstanten	a = 11.4590(9) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 17.8287(14) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 22.360(2) Å, $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	4568.1(7) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	22485
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4410 [R(int) = 0.1226]
		Vollständigkeit bis 25.93°	99.2%
		Beobachtete Reflexe	1589 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4410
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8978 und 0.8878
		Max./min. Restelektronendichte	0.271 und -0.230 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	4410 / 0 / 230
		Gütefaktor (GooF)	0.567
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0710
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0353



**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-765381).<sup>[6]</sup>

1.2.2  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd})\text{CrCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

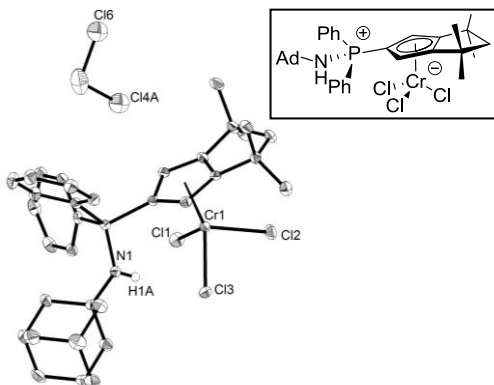
Kristallzüchter	Boris Neuwald	Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.3 und 25.7°
Bezeichnung	BND-14	Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_5\text{CrNP}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	574.74
Kristallgröße	$0.14 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.410 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$0.987 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/c, Z = 4$	F(000)	1196
Zellkonstanten	$a = 8.1360(12) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 13.7960(16) \text{ \AA}, \beta = 103.53(2)^\circ$ $c = 24.797(6) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	$2706.1(8) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	20694
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5191 [R(int) = 0.1219]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	2653 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5191
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8908 und 0.8742
		Max./min. Restelektronendichte	$0.435$ und $-0.505 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	5191 / 0 / 281
		Gütefaktor (GooF)	0.764
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0985$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0450$



**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro asymmetrische Einheit. Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-765383).<sup>[6]</sup>

1.2.3  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHAd})\text{CrCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Kristallzüchter	Boris Neuwald	Bestimmung der Zelle	11197 Reflexe zwischen 1.5 und 26.3°
Bezeichnung	BND-46	Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{Cl}_5\text{CrNP}$
Habitus, Farbe	prismatisch, violett	Molekulargewicht	738.9759
Kristallgröße	$0.31 \times 0.24 \times 0.18 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.427 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$0.795 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/a, Z = 4$	F(000)	1538
Zellkonstanten	$a = 11.3895(4) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 22.8498(7) \text{ \AA}, \beta = 98.373(3)^\circ$ $c = 13.3469(5) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	$3436.5(2) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	24048
		Zahl der unabhängigen Reflexe	6672 [R(int) = 0.0609]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	4301 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6672
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8701 und 0.7907
		Max./min. Restelektronendichte	$0.714$ und $-0.844 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	6672 / 6 / 397
		Gütefaktor (GooF)	0.844
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0923$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0425$

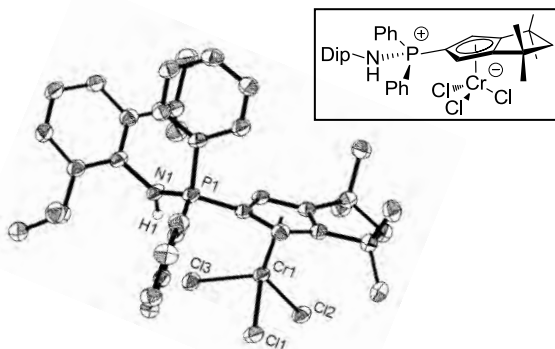


**Kommentar:** Das in der asymmetrischen Einheit befindliche Dichlormethan-Molekül wurde fehlgeordnet verfeinert. Die beiden Chloratome besetzen dabei jeweils

zwei unterschiedliche Lagen. Für das Dichlormethan-Molekül mit geringerer Besetzung konnten aufgrund zu niedriger Restelektronendichte keine Protonen gefunden werden. Dennoch wurden diese für die Berechnung der Molekülmasse sowie der empirischen Formel berücksichtigt. Für die Verfeinerung der fehlgeordneten Atome kamen „sadi“ restraints und „eadp“ constraints zum Einsatz. Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-765385).<sup>[6]</sup>

1.2.4  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHDip})\text{CrCl}_3]$ 

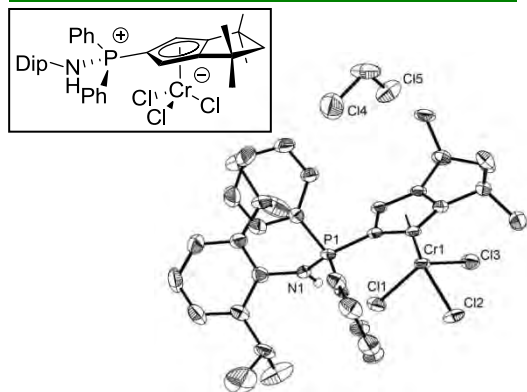
Kristallzüchter	Boris Neuwald	Bestimmung der Zelle	15352 Reflexe zwischen 1.9 und 27.1°
Bezeichnung	BND-20b	Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{Cr N P}$
Habitus, Farbe	prismatisch, violett	Molekulargewicht	680.04
Kristallgröße	$0.24 \times 0.18 \times 0.13\text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.315\text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$0.639\text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ , $Z = 4$	$F(000)$	1428
Zellkonstanten	$a = 9.9842(4)\text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.7515(4)\text{ \AA}$ , $\beta = 98.448(3)^\circ$ $c = 22.0863(9)\text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	$3435.7(2)\text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71073\text{ \AA}$
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	25785
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7278 [ $R(\text{int}) = 0.0721$ ]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	4708 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7278
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9216 und 0.8618
		Max./min. Restelektronendichte	$0.461$ und $-0.315\text{ e \AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	7278 / 0 / 383
		Gütefaktor (GooF)	0.840
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0790$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0370$



**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-765384).<sup>[6]</sup>

1.2.5  $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NHDip})\text{CrCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Kristallzüchter	Boris Neuwald	Bestimmung der Zelle	7467 Reflexe zwischen 2.0 und 25.9°
Bezeichnung	BND-20	Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{Cl}_5\text{Cr N P}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	764.97
Kristallgröße	$0.20 \times 0.20 \times 0.10\text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.316\text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$0.710\text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ , $Z = 4$	$F(000)$	1596
Zellkonstanten	$a = 11.4418(11)\text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.4879(9)\text{ \AA}$ , $\beta = 95.730(12)^\circ$ $c = 25.137(3)\text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	$3859.9(6)\text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71073\text{ \AA}$
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	26818
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7411 [ $R(\text{int}) = 0.1037$ ]
		Vollständigkeit bis 20°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	4277 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7411
		Absorptionskorrektur	keine
		Max./min. Transmission	0.9324 und 0.8710
		Max./min. Restelektronendichte	$0.417$ und $-0.442\text{ e \AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	7411 / 28 / 417
		Gütefaktor (GooF)	0.822
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1056$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0461$

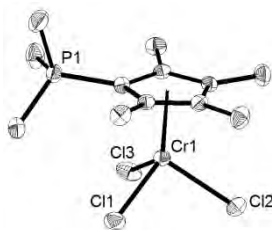
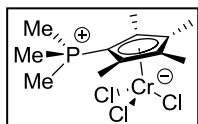


**Kommentar:** Eine auf den Datensatz angewandte Absorptionskorrektur führte nicht zur Verbesserung des R-Wertes und schlug somit fehl. In der Konsequenz wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Durch eine ausgeprägte Fehlordnung der *iso*-Propyl-Gruppen, die die Verwendung von „sadi“ restraints und „eapd“ constraints nötig machte, sind die Auslenkungsfaktoren der Protonen der geringer besetzten Methylgruppen (25% Besetzung) deutlich aufgeweitet. Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.



1.2.6  $[\eta^5-(C_5Me_4PMe_3)CrCl_3]$ 

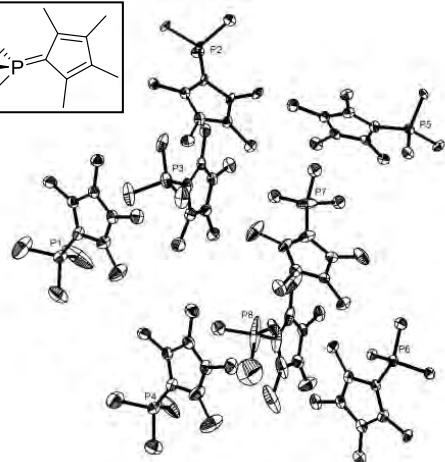
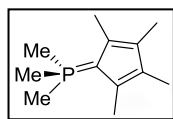
Kristallzüchter	Boris Neuwald	Bestimmung der Zelle	7216 Reflexe zwischen 2.0 und 27.2°
Bezeichnung	BND-62	Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> Cr P
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	354.61
Kristallgröße	0.40 x 0.18 x 0.06 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.481 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	1.302 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P n a 2 <sub>1</sub> , Z = 4	F(000)	732
Zellkonstanten	a = 13.2173(5) Å, α = 90° b = 13.9795(5) Å, β = 90° c = 8.6075(3) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	1590.42(10) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	6386
		Zahl der unabhängigen Reflexe	2910 [R(int) = 0.0234]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
		Beobachtete Reflexe	2718 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2910
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9260 und 0.6240
		FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.03(2)
		Max./min. Restelektronendichte	0.249 und -0.272 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	2910 / 1 / 161
		Gütefaktor (Goof)	0.969
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0537
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0241



**Kommentar:** Durch intermolekulare H-Brückenbindung ist die PMe<sub>3</sub>-Gruppe konformativ fixiert, wodurch eine chirale Molekülstruktur erhalten wird. Die absolute Konfiguration konnte mit Hilfe des FLACK-Parameters (0.03(2)) ermittelt werden. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-765382).<sup>[6]</sup>

1.2.7 C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PMe<sub>3</sub>

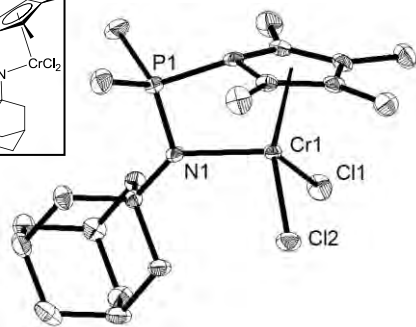
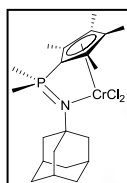
Kristallzüchter	Boris Neuwald	Bestimmung der Zelle	37797 Reflexe zwischen 2.2 und 27.1°
Bezeichnung	Bnd-60	Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> P
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	196.27
Kristallgröße	0.24 x 0.21 x 0.21 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.074 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.185 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	C 2/c, Z = 64	F(000)	6911
Zellkonstanten	a = 49.422 Å, α = 90° b = 16.371 Å, β = 97.69° c = 24.207 Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	19409.5 Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	109505
		Zahl der unabhängigen Reflexe	20554 [R(int) = 0.1706]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	8703 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	20554
		Extinktionskoeffizient	X = 0.00113(9)
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	1.052 und 0.8922
		Max./min. Restelektronendichte	1.190 und -1.019 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Lagen berechnet
		Verwendete Programme	SIR-2004 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 2004) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	20554 / 30 / 1025
		Gütefaktor (Goof)	0.936
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2359
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0808



**Kommentar:** Zwei PMe<sub>3</sub>-Gruppen wurden fehlgeordnet verfeinert (Fehlordnung um C<sub>3</sub>-Achse). Dabei wurde der „sadi“ restraint verwendet. Bedingt durch die Fehlordnung konnten zwei Kohlenstoffatome nur isotrop verfeinert werden. Durch den schlechten Datensatz sind die anisotropen Auslenkungsfaktoren insgesamt deutlich erhöht. In der ORTEP-Darstellung der Verbindung sind für beide fehlgeordneten PMe<sub>3</sub>-Gruppen jeweils nur die Gruppen mit höherer Besetzung dargestellt. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt (X = 0.00113(9)).

1.2.8  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{CrCl}_2]$ 

Kristallzüchter	Boris Neuwald
Bezeichnung	BND-27
Habitus, Farbe	prismatisch, blau
Kristallgröße	0.36 x 0.15 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 7.9707(9) Å, $\alpha$ = 76.866(13)° b = 10.3237(11) Å, $\beta$ = 78.511(13)° c = 14.1701(15) Å, $\gamma$ = 74.175(13)°
Volumen	1080.7(2) Å <sup>3</sup>

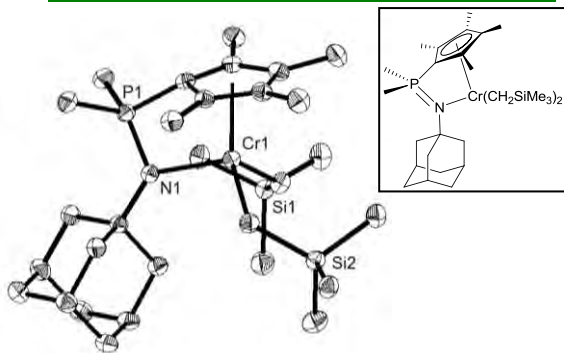


**Kommentar:** Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-766095).<sup>[7]</sup>

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit $\theta$ zwischen 2.2 und 26°
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> Cr N P
Molekulargewicht	453.35
Dichte (berechnet)	1.393 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.856 mm <sup>-1</sup>
F(000)	478
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	10733
Zahl der unabhängigen Reflexe	3952 [R(int) = 0.0430]
Vollständigkeit bis 25.00°	94.4%
Beobachtete Reflexe	3034 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3952
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9269 und 0.7480
Max./min. Restelektronendichte	0.513 und -0.553 e $\times$ Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3952 / 0 / 241
Gütefaktor (GooF)	0.926
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0812
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0322

1.2.9  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 

Kristallzüchter	Boris Neuwald
Bezeichnung	bnd032b
Habitus, Farbe	prismatisch, violett
Kristallgröße	0.41 x 0.38 x 0.32 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P 4 <sub>1</sub> , Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.838(4) Å, $\alpha$ = 90° b = 9.838(2) Å, $\beta$ = 90° c = 32.476(3) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	3143.2(15) Å <sup>3</sup>

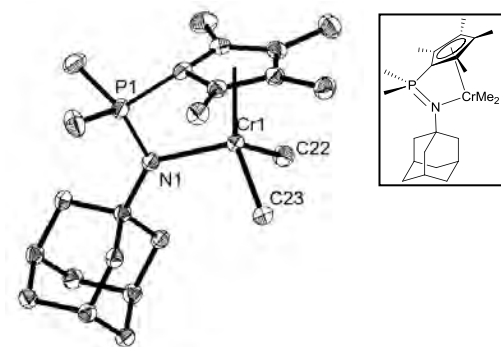


**Kommentar:** Der FLACK-Parameter beträgt -0.005(10) und bestätigt das Vorliegen der korrekten Absolutstruktur. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-766096).<sup>[7]</sup>

Bestimmung der Zelle	38880 Reflexe zwischen 1.9 und 26.4°
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>55</sub> Cr N P Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht	556.89
Dichte (berechnet)	1.177 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.509 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1212
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Winkelbereich der Datensammlung	2.07 bis 25.89°
Anzahl der Reflexe	19572
Zahl der unabhängigen Reflexe	6073 [R(int) = 0.0246]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	5996 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6073
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8541 und 0.8186
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	-0.005(10)
Max./min. Restelektronendichte	0.230 und -0.288 e $\times$ Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	6073 / 1 / 308
Gütefaktor (GooF)	1.055
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0663
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0251

1.2.10  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{PMe}_2\text{NAd})\text{CrMe}_2]$ 

Kristallzüchter	Boris Neuwald
Bezeichnung	BND-33
Habitus, Farbe	prismatisch, rot
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.1782(4) Å, α = 90° b = 18.7356(7) Å, β = 106.519(3)° c = 13.1303(6) Å, γ = 90°
Volumen	2164.68(16) Å <sup>3</sup>

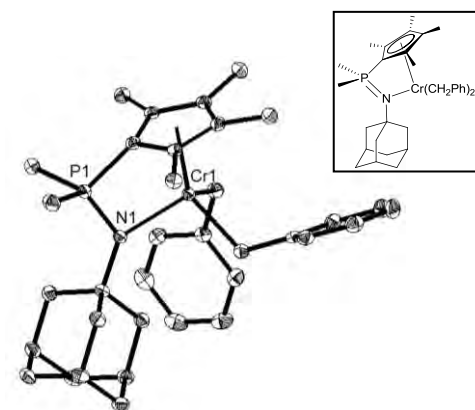


**Kommentar:** Der FLACK-Parameter beträgt -0.005(10) und bestätigt das Vorliegen der korrekten Absolutstruktur. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-766097).<sup>[7]</sup>

Bestimmung der Zelle	7585 Reflexe zwischen 1.95 und 26.71°
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>39</sub> Cr N P
Molekulargewicht	412.52
Dichte (berechnet)	1.266 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.610 mm <sup>-1</sup>
F(000)	892
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	9685
Zahl der unabhängigen Reflexe	4547 [R(int) = 0.0358]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.1%
Beobachtete Reflexe	3214 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4547
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9416 und 0.8383
Max./min. Restelektronendichte	0.319 und -0.378 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	4547 / 0 / 239
Gütefaktor (Goof)	0.887
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0851
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0369

1.2.11  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ 

Kristallzüchter	Boris Neuwald
Bezeichnung	BND-34
Habitus, Farbe	plättchenförmig, violett
Kristallgröße	0.31 x 0.24 x 0.21 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 9.893(6) Å, α = 72.592(4)° b = 11.825(6) Å, β = 82.953(4)° c = 13.106(4) Å, γ = 87.824(4)°
Volumen	1451.9(12) Å <sup>3</sup>



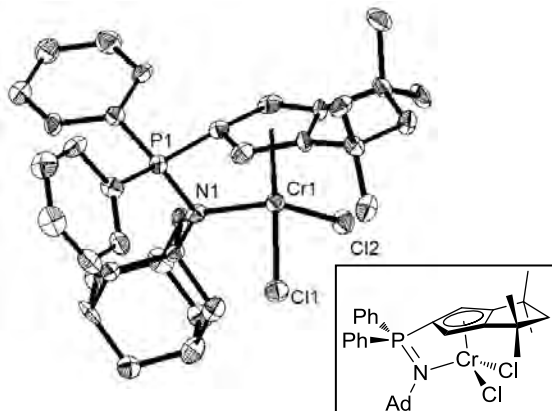
**Kommentar:** Der FLACK-Parameter beträgt -0.005(10) und bestätigt das Vorliegen der korrekten Absolutstruktur. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-766098).<sup>[7]</sup>

Bestimmung der Zelle	18764 Reflexe zwischen 1.6 und 26.4°
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>47</sub> Cr N P
Molekulargewicht	564.71
Dichte (berechnet)	1.292 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.474 mm <sup>-1</sup>
F(000)	606
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	20637
Zahl der unabhängigen Reflexe	5636 [R(int) = 0.0351]
Vollständigkeit bis 20°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	4602 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5636
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9070 und 0.8670
Max./min. Restelektronendichte	0.341 und -0.299 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5636 / 0 / 347
Gütefaktor (Goof)	1.041
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0754
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0294



1.2.12  $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{CrCl}_2]$ 

Kristallzüchter	Boris Neuwald
Bezeichnung	BND-47
Habitus, Farbe	plättchenförmig, türkis
Kristallgröße	0.15 x 0.15 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.9036(5) Å, α = 90° b = 15.9571(9) Å, β = 90° c = 21.6031(15) Å, γ = 90°
Volumen	3069.3(3) Å <sup>3</sup>

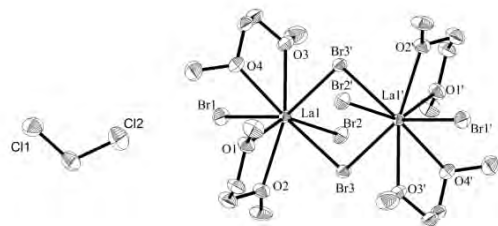
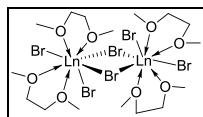


**Kommentar:** Die Struktur wurde als meroedrischer Zwilling (racemischer Zwilling, BASF = 0.24(5)) verfeinert. Die Strukturdaten wurden beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-766099).<sup>[7]</sup>

Bestimmung der Zelle	3640 Reflexe zwischen 1.6 und 26.6°
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>2</sub> Cr N P
Molekulargewicht	617.22
Dichte (berechnet)	1.336 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.623 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1300
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	14545
Zahl der unabhängigen Reflexe	6506 [R(int) = 0.1605]
Vollständigkeit bis 26.74°	99.8%
Beobachtete Reflexe	2571 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6506
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9876 und 0.9123
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.24(5)
Max./min. Restelektronendichte	0.338 und -0.425 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	6506 / 0 / 357
Gütefaktor (GooF)	0.637
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1201
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0587

1.2.13  $[\text{LaBr}_3(\text{dme})_2]_2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Kristallzüchter	Noa K. Hangaly
Bezeichnung	Hang-4b
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.33 x 0.15 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1̄, Z = 1
Zellkonstanten	a = 8.8110(11) Å, α = 83.851(14)° b = 9.5070(11) Å, β = 76.606(14)° c = 13.2230(16) Å, γ = 65.943(14)°
Volumen	983.8(2) Å <sup>3</sup>

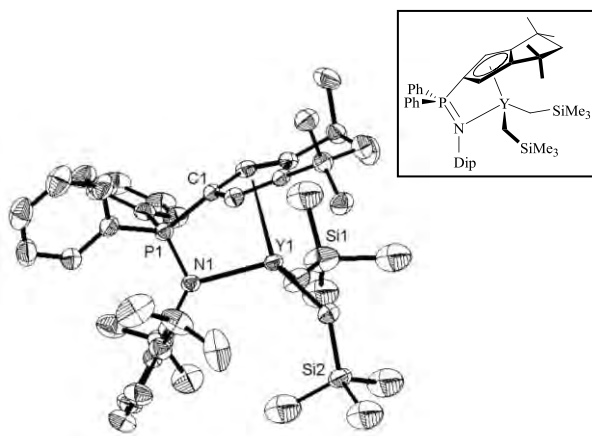


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer mit einem Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pro Elementarzelle.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.4 und 26°.
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> La <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Molekulargewicht	1287.55
Dichte (berechnet)	2.173 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	8.539 mm <sup>-1</sup>
F(000)	608
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	9746
Zahl der unabhängigen Reflexe	3586 [R(int) = 0.0612]
Vollständigkeit bis 25.00°	94.1%
Beobachtete Reflexe	2882 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3586
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.3607 und 0.1649
Max./min. Restelektronendichte	2.342 und -3.265 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1993) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3586 / 0 / 182
Gütefaktor (GooF)	0.986
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1213
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0480

1.2.14  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NDip})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 

Kristallzüchter	Noa K. Hangaly
Bezeichnung	Noa-11
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.30 x 0.27 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a, Z = 8
Zellkonstanten	a = 19.4018(13) Å, α = 90° b = 20.3212(12) Å, β = 90° c = 23.1462(14) Å, γ = 90°
Volumen	9125.8(10) Å <sup>3</sup>

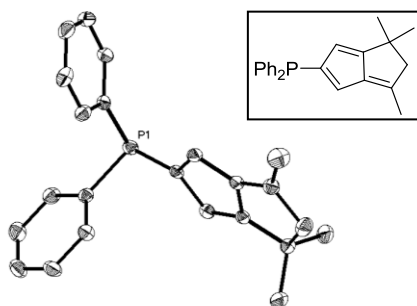


Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 1.8 und 25.9°
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>65</sub> N P Si <sub>2</sub> Y
Molekulargewicht	784.03
Dichte (berechnet)	1.141 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.394 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3344
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	62542
Zahl der unabhängigen Reflexe	8952 [R(int) = 0.1176]
Vollständigkeit bis 26.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	4842 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8952
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8182 und 0.6799
Max./min. Restelektronendichte	0.497 und -0.416 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	8952 / 25 / 506
Gütefaktor (GooF)	0.829
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0981
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0355

**Kommentar:** Eine Neosilyl-Gruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (Besetzungsverhältnis 62 : 38). Für die Verfeinerung waren mehrere *restraints/constraints* notwendig („delu“, „isor“, „dfix“, „sadi“, „eadp“). Eine Methylgruppe gehört beiden fehlgeordneten SiMe<sub>3</sub>-Einheiten an. Die betreffenden Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, während die restlichen Protonen für idealisierte Geometrie berechnet wurden. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE eingereicht.<sup>[5]</sup>

## 1.2.15 Diphenyl-(4,4,6-trimethyl-4,5-dihydropentalen-2-yl)-phosphin

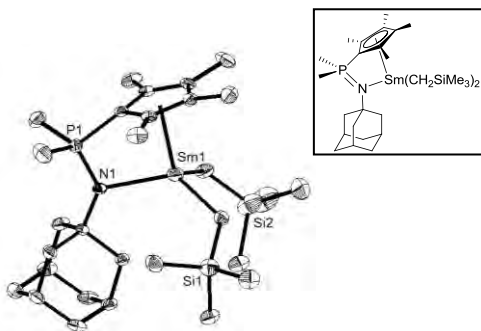
Kristallzüchter	Noa K. Hangaly
Bezeichnung	Noa-22
Habitus, Farbe	prismatisch, orange
Kristallgröße	0.3 x 0.21 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.1099(7) Å, α = 90° b = 12.0751(9) Å, β = 97.876(9)° c = 17.5983(14) Å, γ = 90°
Volumen	1917.6(3) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	7614 Reflexe zwischen 2.0 und 25.9°
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> P
Molekulargewicht	330.38
Dichte (berechnet)	1.144 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.144 mm <sup>-1</sup>
F(000)	704
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	14893
Zahl der unabhängigen Reflexe	3372 [R(int) = 0.0568]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	2207 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3372
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9866 und 0.9606
Max./min. Restelektronendichte	0.220 und -0.164 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3372 / 0 / 220
Gütefaktor (GooF)	0.825
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0751
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0347

1.2.16  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{PMe}_2\text{NAd}]\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 

Kristallzüchter	Noa K. Hangaly
Bezeichnung	Noa-25
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.30 x 0.27 x 0.21 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 13.3778(13) Å, α = 90° b = 17.2637(12) Å, β = 90.912(12)° c = 14.5199(14) Å, γ = 90°
Volumen	3353.0(5) Å <sup>3</sup>

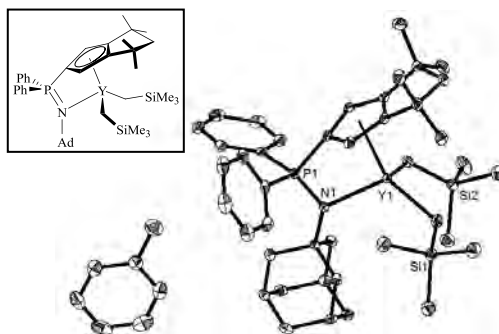


**Kommentar:** In einer der beiden SiMe<sub>3</sub>-Gruppen wurden einem Methyl-Substituenten Splitpositionen zugeordnet. Die Positionsfehlordnung wurde mit einem Besetzungsverhältnis von 54 : 46 unter Verwendung von „sadi“, „isor“, „delu“ und „eadp“ verfeinert. In der ORTEP-Darstellung ist nur die höher besetzte Gruppe dargestellt. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-766099).<sup>[8]</sup>

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 1.9 und 26.0°
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>55</sub> N P Si <sub>2</sub> Sm
Molekulargewicht	655.24
Dichte (berechnet)	1.298 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.887 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1364
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	23900
Zahl der unabhängigen Reflexe	5866 [R(int) = 0.0522]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.5%
Beobachtete Reflexe	4380 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5866
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.6927 und 0.6014
Max./min. Restelektronendichte	0.956 und -0.473 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	5866 / 33 / 323
Gütefaktor (GooF)	0.879
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0558
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0261

1.2.17  $[(\eta^5:\eta^1\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{NAd})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] \times \text{Toluol}$ 

Kristallzüchter	Noa K. Hangaly
Bezeichnung	Noa-29
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.26 x 0.18 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 10.7100(3) Å, α = 94.506(2)° b = 12.8173(3) Å, β = 104.052(2)° c = 17.5301(5) Å, γ = 91.999(2)°
Volumen	2323.56(11) Å <sup>3</sup>

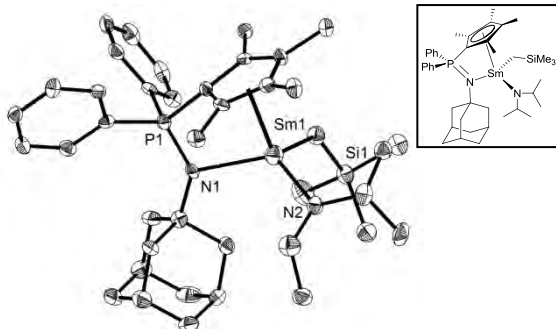


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrische Einheit. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE eingereicht.<sup>[5]</sup>

Bestimmung der Zelle	37232 Reflexe zwischen 4.7 und 29.6°
Summenformel	C <sub>49</sub> H <sub>71</sub> N P Si <sub>2</sub> Y
Molekulargewicht	850.13
Dichte (berechnet)	1.215 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.374 mm <sup>-1</sup>
F(000)	908
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	21587
Zahl der unabhängigen Reflexe	8134 [R(int) = 0.0358]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	7448 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8134
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8525 und 0.7165
Max./min. Restelektronendichte	0.392 und -0.296 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	8134 / 0 / 498
Gütefaktor (GooF)	0.996
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0714
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0297

1.2.18  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{Sm}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{N}i\text{Pr}_2)]$ 

Kristallzüchter	Noa K. Hangaly
Bezeichnung	s-32
Habitus, Farbe	prismatisch, beige
Kristallgröße	0.10 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.4659(9) Å, α = 90° b = 18.7756(9) Å, β = 104.166(6)° c = 20.7901(14) Å, γ = 90°
Volumen	3961.1(5) Å <sup>3</sup>

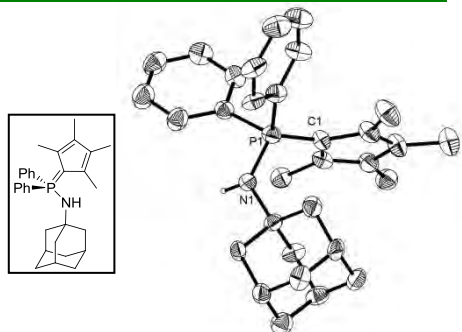


**Kommentar:** Eine siliciumgebundene Methylgruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (54:46). Die fehlgeordnete Methylgruppe mit geringerer Besetzung wurde der Übersicht halber in der ORTEP-Darstellung nicht abgebildet. Die Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur führte nicht zur Verbesserung des R-Wertes.

Bestimmung der Zelle	5182 Reflexe zwischen 1.5 und 24.8°
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> P Si Sm
Molekulargewicht	792.34
Dichte (berechnet)	1.329 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.582 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1652
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	25882
Zahl der unabhängigen Reflexe	8401 [R(int) = 0.2104]
Vollständigkeit bis 26.77°	99.3%
Beobachtete Reflexe	3054 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8401
Absorptionskorrektur	keine
Max./min. Transmission	0.9541 und 0.8578
Max./min. Restelektronendichte	0.500 und -0.979 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	8401 / 0 / 426
Gütefaktor (GooF)	0.677
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1153
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0564

1.2.19 C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>NHAd

Kristallzüchter	Noa Hangaly
Bezeichnung	Kh-63
Habitus, Farbe	prismatisch, orange
Kristallgröße	0.22 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1̄, Z = 4
Zellkonstanten	a = 11.6960(11) Å, α = 69.970(7)° b = 13.4153(13) Å, β = 78.667(7)° c = 17.1947(14) Å, γ = 80.750(8)°
Volumen	2472.5(4) Å <sup>3</sup>



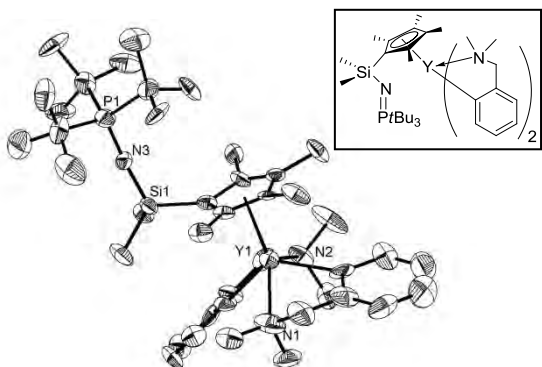
**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit, wobei in obiger ORTEP-Darstellung der Übersicht halber nur eines abgebildet ist. In dem nicht dargestellten Molekül wurde, unter Hilfestellung von Herrn Dr. K. HARMS, für die N-Adamantyl-Gruppe eine Lagefehlordnung um die C3-Achse gefunden und verfeinert. Die stickstoffgebundenen Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und frei verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. In der ORTEP-Darstellung ist nur die höher besetzte Gruppe dargestellt. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-764288).<sup>[9]</sup>

Bestimmung der Zelle	5076 Reflexe zwischen 1.6 und 26.0°
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>38</sub> N P
Molekulargewicht	455.59
Dichte (berechnet)	1.224 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.131 mm <sup>-1</sup>
F(000)	984
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	19230
Zahl der unabhängigen Reflexe	8679 [R(int) = 0.0763]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
Beobachtete Reflexe	2956 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8679
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9922 und 0.9717
Max./min. Restelektronendichte	0.259 und -0.293 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	8679 / 71 / 678
Gütefaktor (GooF)	0.705
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0729
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0473



1.2.20  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Y}(\text{dmba})_2]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	Afu-5
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.39 x 0.09 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.2465(8) Å, α = 90° b = 32.887(4) Å, β = 93.968(7)° c = 13.6187(12) Å, γ = 90°
Volumen	4131.4(7) Å <sup>3</sup>

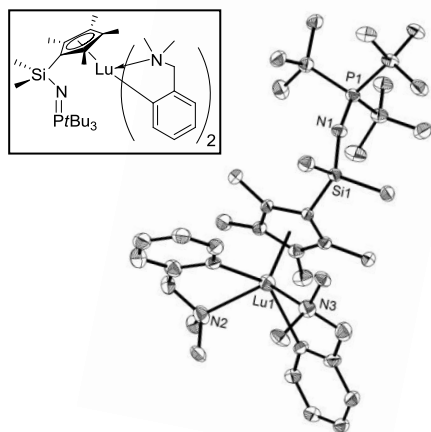


**Kommentar:** Die Struktur wurde als nicht-meroeodrischer Zwilling verfeinert. Es wurden zwei separate Orientierungsmatrizen erhalten. Für die Strukturlösung wurden die Reflexe der anteilmäßig dominierenden Domäne verwendet. Die Reflexe der anteilmäßig untergeordneten Domäne sowie überlagerte Reflexe beider Domänen wurden eliminiert. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-763419).<sup>[10]</sup>

Bestimmung der Zelle	2944 Reflexe zwischen 2.0 und 21.1°
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>69</sub> N <sub>3</sub> P Si Y
Molekulargewicht	751.96
Dichte (berechnet)	1.209 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.510 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1616
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	19350
Zahl der unabhängigen Reflexe	7236 [R(int) = 0.2987]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.6%
Beobachtete Reflexe	1734 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7236
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.883 und 0.7731
Max./min. Restelektronendichte	0.411 und -0.473 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7236 / 8 / 429
Gütefaktor (GooF)	0.700
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2035
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0807

1.2.21  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3)\text{Lu}(\text{dmba})_2]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	afu6
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.1 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 17.5128(6) Å, α = 90° b = 13.8381(5) Å, β = 112.306(3)° c = 18.1086(7) Å, γ = 90°
Volumen	4060.1(3) Å <sup>3</sup>

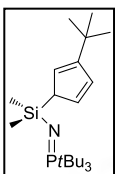


**Kommentar:** Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt (X = 0.00113(9)). Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-763418).<sup>[10]</sup>

Bestimmung der Zelle	14310 zwischen 1.3 und 27.2°
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>69</sub> Lu N <sub>3</sub> P Si
Molekulargewicht	838.02
Dichte (berechnet)	1.371 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.531 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1744
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	20290
Zahl der unabhängigen Reflexe	7122 [R(int) = 0.0534]
Vollständigkeit bis 20.99°	99.6%
Beobachtete Reflexe	4673 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7122
Extinktionskoeffizient	X = 0.00108(12)
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.7416 und 0.7163
Max./min. Restelektronendichte	1.288 und -0.821 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7122 / 0 / 444
Gütefaktor (GooF)	0.661
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0895
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0350

1.2.22  $C_5H_4tBuSiMe_2NPtBu_3$ 

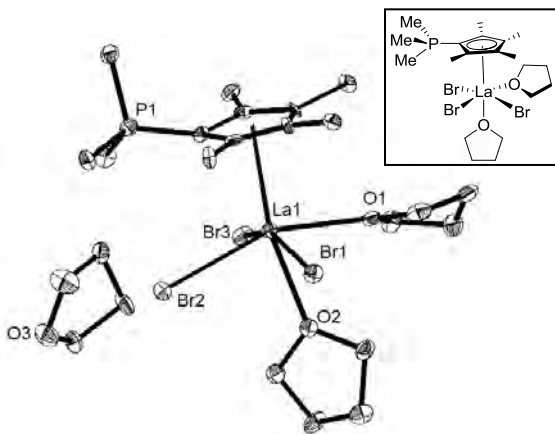
Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim	Bestimmung der Zelle	50142 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	nh038	Summenformel	$C_{23}H_{46}NPSi$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	395.67
Kristallgröße	$0.4 \times 0.36 \times 0.06 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.066 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	$0.168 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$Pbc_a$ , $Z = 8$	$F(000)$	1760
Zellkonstanten	$a = 9.6106(2) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.8184(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 90^\circ$ $c = 25.8924(6) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	$4931.64(18) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	37307
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4317 [ $R(\text{int}) = 0.0359$ ]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
		Beobachtete Reflexe	3966 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4317
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	1.0432 und 0.8848
		Max./min. Restelektronendichte	$0.457$ und $-0.302 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	4317 / 0 / 253
		Gütefaktor (Goof)	1.026
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0947$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0359$



Kommentar: Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-763418).<sup>[10]</sup>

1.2.23  $[(\eta^5-C_5Me_4PMe_3)LaBr_3(thf)_2] \times THF$ 

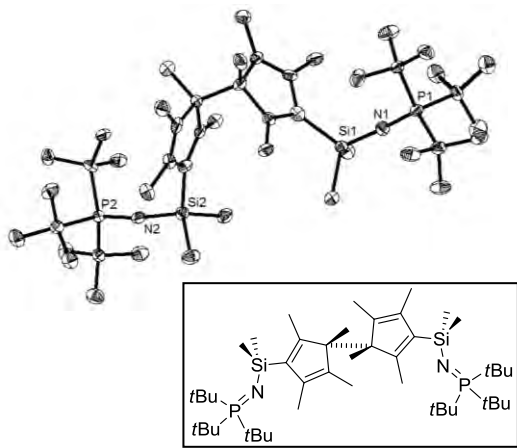
Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim	Bestimmung der Zelle	20110 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	NH-125	Summenformel	$C_{24}H_{45}Br_3LaO_3P$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	791.18
Kristallgröße	$0.15 \times 0.09 \times 0.09 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.783 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$5.592 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P2_1/n$ , $Z = 4$	$F(000)$	1560
Zellkonstanten	$a = 9.0779(3) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.6378(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 96.618(3)^\circ$ $c = 23.9717(8) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	$2947.98(18) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	2124
		Zahl der unabhängigen Reflexe	2124 [ $R(\text{int}) = 0.0000$ ]
		Vollständigkeit bis 25.00°	22.9%
		Beobachtete Reflexe	1630 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2124
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.6330 und 0.4876
		Max./min. Restelektronendichte	$0.572$ und $-0.418 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	2124 / 6 / 297
		Gütefaktor (Goof)	1.002
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1050$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0384$



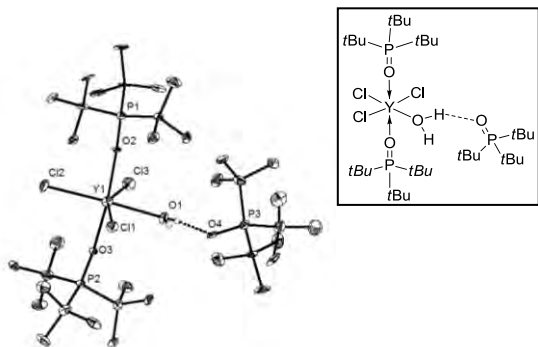
Kommentar: Für die Verbindung wurde eine Verfeinerung als meroedrischer Zwilling durchgeführt (BASF = 0.18872). Die Struktur wurde für eine unmittelbar bevorstehende Publikation zur Deponierung bei der CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[11]</sup>

1.2.24  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NPtBu}_3]_2$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim	Bestimmung der Zelle	4174 Reflexe zwischen 2.1 und 27.1°
Bezeichnung	NH-62	Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2$
Habitus, Farbe	prismatisch, grün	Molekulargewicht	789.32
Kristallgröße	0.32 x 0.08 x 0.04 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.071 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	0.169 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2	F(000)	876
Zellkonstanten	a = 8.7059(8) Å, $\alpha$ = 104.593(8)° b = 14.4149(16) Å, $\beta$ = 90.285(8)° c = 20.5068(19) Å, $\gamma$ = 100.339(8)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	2446.6(4) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	19374
		Zahl der unabhängigen Reflexe	8620 [R(int) = 0.1802]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	2899 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8620
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9933 und 0.9480
		Max./min. Restelektronendichte	0.262 und -0.255 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SHELXS-86 (SHELDRICK, 1986) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	8620 / 0 / 499
		Gütefaktor (GooF)	0.672
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1155
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0638

1.2.25  $[(\text{tBu}_3\text{PO})_2\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \times \text{OPtBu}_3$ 

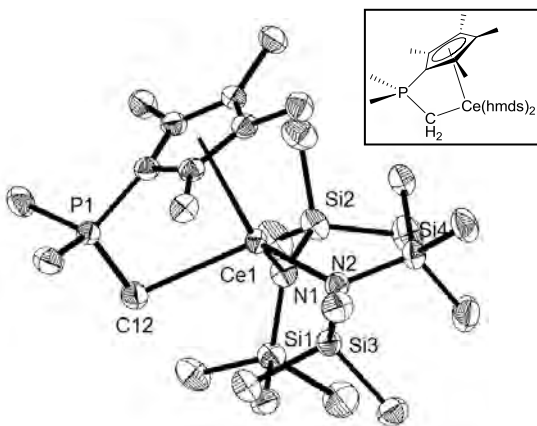
Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim	Bestimmung der Zelle	1010 Reflexe zwischen 1.9 und 25.5°
Bezeichnung	NH-117	Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}_3\text{Y}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	868.20
Kristallgröße	0.30 x 0.21 x 0.06 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.207 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.518 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4	F(000)	3736
Zellkonstanten	a = 23.1992(19) Å, $\alpha$ = 90° b = 12.5565(7) Å, $\beta$ = 100.945(10)° c = 33.462(3) Å, $\gamma$ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	9570.3(12) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	16597
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5903 [R(int) = 0.1828]
		Vollständigkeit bis 25.00°	70.0%
		Beobachtete Reflexe	2395 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5903
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.7983 und 0.732
		Max./min. Restelektronendichte	0.498 und -0.601 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	5903 / 51 / 459
		Gütefaktor (GooF)	0.744
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1430
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0528



**Kommentar:** Die Protonen des Wassermoleküls wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die Auslenkungsparameter entlang der interatomaren Vektoren zwischen den C-C-Bindungen wurden mit Hilfe des restraints „delu“ angepasst.

1.2.26  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{hmds})_2]$ 

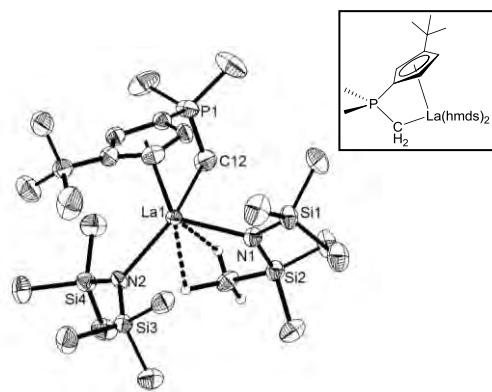
Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim	Bestimmung der Zelle	40134 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	NH-214	Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Ce N}_2\text{P Si}_4$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	656.16
Kristallgröße	$0.42 \times 0.24 \times 0.09\text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.292\text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$1.554\text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n, Z = 4$	F(000)	1372
Zellkonstanten	$a = 11.5234(3)\text{ Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 19.4321(4)\text{ Å}, \beta = 99.423(2)^\circ$ $c = 15.2670(4)\text{ Å}, \gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS3
Volumen	$3372.52(14)\text{ Å}^3$	Wellenlänge	$0.71069\text{ Å}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	30908
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7112 [R(int) = 0.0582]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
		Beobachtete Reflexe	6262 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7112
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8728 und 0.5614
		Max./min. Restelektronendichte	$0.658\text{ und }-0.964\text{ e} \times \text{Å}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	7112 / 1 / 315
		Gütefaktor (GooF)	1.084
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0712$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0261$



**Kommentar:** Die Protonen der Methylenheit wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und unter Verwendung des „dfix“ restraints verfeinert. Die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

1.2.27  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim	Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 1.9 und 26.0°
Bezeichnung	NH-231	Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{La N}_2\text{P Si}_4$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	654.95
Kristallgröße	$0.27 \times 0.18 \times 0.10\text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.224\text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	$1.396\text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P c a b, Z = 8$	F(000)	2736
Zellkonstanten	$a = 18.378(5)\text{ Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 18.907(5)\text{ Å}, \beta = 90^\circ$ $c = 20.454(5)\text{ Å}, \gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	$7107(3)\text{ Å}^3$	Wellenlänge	$0.71069\text{ Å}$
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	34446
		Zahl der unabhängigen Reflexe	6795 [R(int) = 0.1172]
		Vollständigkeit bis 25.00°	98.2%
		Beobachtete Reflexe	3288 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6795
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.8730 und 0.7044
		Max./min. Restelektronendichte	$0.434\text{ und }-0.607\text{ e} \times \text{Å}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	6795 / 0 / 325
		Gütefaktor (GooF)	0.686
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0561$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0345$

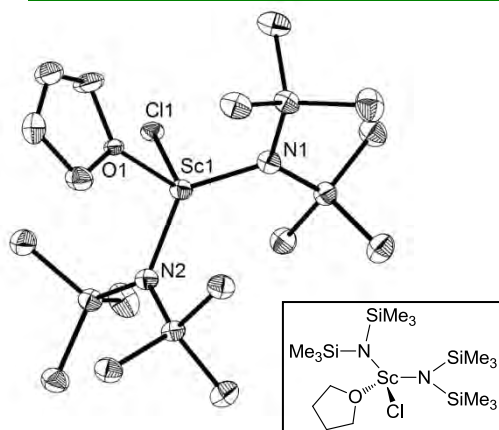


**Kommentar:** Die Protonen der Methylenheit sowie der Methylgruppe, die die agostische Wechselwirkung zum Lanthanzentrum eingehen, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.



1.2.28 [ScCl(hmds)<sub>2</sub>(thf)]

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	Hld-5
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.24 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 8.3509(3) Å, $\alpha$ = 106.018(3)° b = 11.6281(5) Å, $\beta$ = 93.642(3)° c = 15.7317(7) Å, $\gamma$ = 108.101(3)°
Volumen	1376.90(10) Å <sup>3</sup>

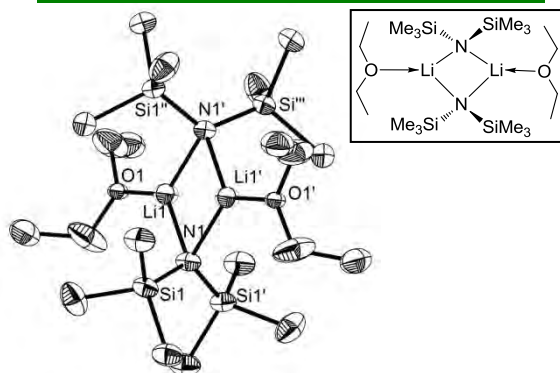


**Kommentar:** Das koordinierte THF-Molekül wurde mit einem Besetzungsverhältnis von 52:48 fehlgeordnet verfeinert. Für die Verfeinerung der Fehlordnung mussten die C-C-Bindungslängen mit Hilfe des „sadi“ *restraints* angepasst werden. Die Atome mit geringerer Besetzung sind nicht in der ORTEP-Darstellung abgebildet.

Bestimmung der Zelle	18113 Reflexe zwischen 4.7 und 27.2°
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>44</sub> ClN <sub>2</sub> O Sc Si <sub>4</sub>
Molekulargewicht	473.30
Dichte (berechnet)	1.142 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.546 mm <sup>-1</sup>
F(000)	512
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	10753
Zahl der unabhängigen Reflexe	4804 [R(int) = 0.0388]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	4323 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4804
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9833 und 0.7571
Max./min. Restelektronendichte	0.424 und -0.548 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4804 / 21 / 257
Gütefaktor (GoF)	1.075
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1016
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0363

1.2.29 [Li(hmds)(OEt<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	Hld-8
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.3 x 0.3 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P $\bar{4}$ n 2, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.60290(10) Å, $\alpha$ = 90° b = 9.60290(10) Å, $\beta$ = 90° c = 16.7707(4) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	1546.52(4) Å <sup>3</sup>

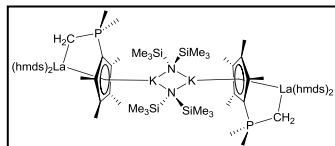
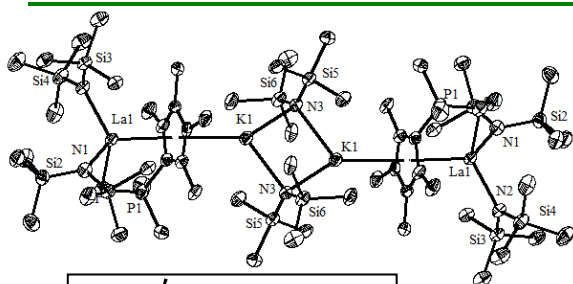


**Kommentar:** Das Lösungsmittelmolekül, welches an das Lithiumatom koordiniert ist, wurde mit Hilfe einer Besetzungsfehlordnung verfeinert. Es handelt sich mit einer 52%igen Besetzung um ein Et<sub>2</sub>O-Molekül und mit 48%iger Besetzung um ein THF-Molekül. In der ORTEP-Darstellung ist nur das etwas höher besetzte Et<sub>2</sub>O-Molekül dargestellt. Für die Verfeinerung wurde der *restraint* „dfix“ verwendet. Der Wert des FLACK-Parameters (0.1(3)) zeigt, dass die absolute Struktur richtig zugeordnet wurde.

Bestimmung der Zelle	21504 Reflexe zwischen 2.4 und 27.2°
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> LiN <sub>2</sub> O Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht	231.37
Dichte (berechnet)	0.994 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.207 mm <sup>-1</sup>
F(000)	496
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	17850
Zahl der unabhängigen Reflexe	1379 [R(int) = 0.0719]
Vollständigkeit bis 20.99°	100.0%
Beobachtete Reflexe	1330 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	1379
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.1985 und 0.1578
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.1(3)
Max./min. Restelektronendichte	0.698 und -0.283 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	1379 / 2 / 83
Gütefaktor (GoF)	1.354
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1448
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0502

1.2.30  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{La}(\text{hmds})_2] \times \text{K}(\text{hmds})$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	NH-233
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.10 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 11.4137(9) Å, $\alpha$ = 93.265(5)° b = 11.9765(8) Å, $\beta$ = 102.352(6)° c = 17.1057(12) Å, $\gamma$ = 96.162(6)°
Volumen	2263.3(3) Å <sup>3</sup>

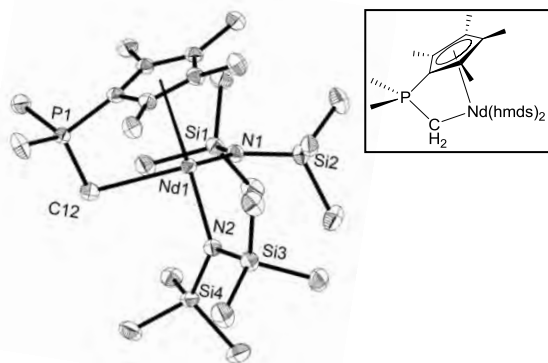


**Kommentar:** Die Verbindung ist in Folge ihrer inversionssymmetrischen Molekülstruktur in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt. Die Protonen der Methylgruppen, der an das Kaliumatom gebundenen Bis(trimethylsilyl)amido-Einheit, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, die mit einem Extinktionskoeffizienten von 0.0013(5) abgeschlossen wurde.

Bestimmung der Zelle	6457 Reflexe zwischen 1.7 und 27.1°
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>142</sub> K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>12</sub>
Molekulargewicht	1702.84
Dichte (berechnet)	1.249 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.252 mm <sup>-1</sup>
F(000)	894
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23256
Zahl der unabhängigen Reflexe	9579 [R(int) = 0.1278]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	5720 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9579
Extinktionskoeffizient	X = 0.0013(5)
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9634 und 0.6614
Max./min. Restelektronendichte	1.597 und -2.052 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	9579 / 0 / 458
Gütefaktor (GooF)	0.887
R index (all Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1713
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0682

1.2.31  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Nd}(\text{hmds})_2]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	NH-71
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.32 x 0.14 x 0.14 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 11.4822(3) Å, $\alpha$ = 90° b = 19.4628(4) Å, $\beta$ = 99.288(2)° c = 15.2247(4) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	3357.74(14) Å <sup>3</sup>

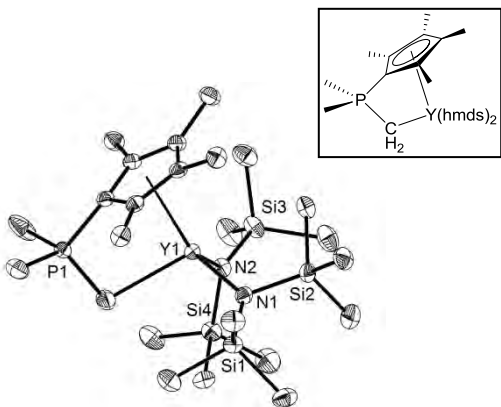


**Kommentar:** Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, die mit einem Extinktionskoeffizienten von X = 0.0013(5) abgeschlossen wurde.

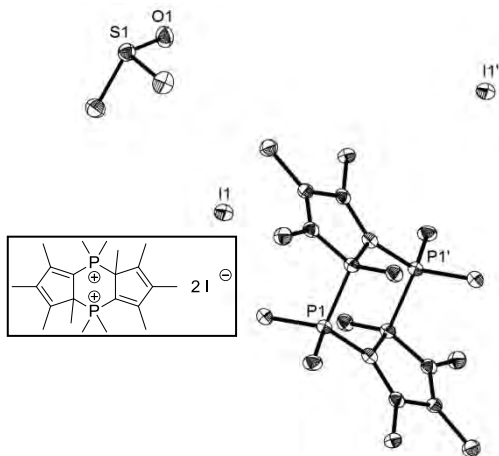
Bestimmung der Zelle	43215 Reflexe zwischen 1.7 und 27.2°
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> Nd P Si <sub>4</sub>
Molekulargewicht	660.28
Dichte (berechnet)	1.306 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.751 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1380
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	45623
Zahl der unabhängigen Reflexe	7112 [R(int) = 0.0445]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	6061 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7112
Extinktionskoeffizient	X = 0.0013(5)
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.7916 und 0.6042
Max./min. Restelektronendichte	0.760 und -0.489 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7112 / 0 / 307
Gütefaktor (GooF)	0.890
R index (all Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0466
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0198

1.2.32  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)\text{Y}(\text{hmds})_2]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim	Bestimmung der Zelle	41232 Reflexe zwischen 1.7 und 27.2°
Bezeichnung	NH-72	Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P Si}_4\text{Y}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	604.95
Kristallgröße	0.42 x 0.30 x 0.24 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.206 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	1.957 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4	F(000)	1296
Zellkonstanten	a = 11.3472(3) Å, α = 90° b = 19.5642(4) Å, β = 98.365(2)° c = 15.1719(4) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	3332.31(14) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	50120
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7071 [R(int) = 0.0513]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	5834 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7071
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.6510 und 0.4937
		Max./min. Restelektronendichte	0.376 und -0.292 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	7112 / 0 / 307
		Gütefaktor (Goof)	0.890
		R index (all Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0466
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0198

1.2.33  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2]_2\text{I}_2 \times \text{DMSO}$ 

Kristallzüchter	Crispin Lichtenberg	Bestimmung der Zelle	11770 Reflexe zwischen 1.6 und 27.2°
Bezeichnung	CrI-8	Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{I O P S}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	386.25
Kristallgröße	0.18 x 0.12 x 0.06 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.602 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	2.215 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2	F(000)	388
Zellkonstanten	a = 6.995(5) Å, α = 80.452(5)° b = 9.679(5) Å, β = 75.801(5)° c = 12.789(5) Å, γ = 73.601(5)°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	800.9(8) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	8111
		Zahl der unabhängigen Reflexe	2825 [R(int) = 0.0314]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	2412 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2825
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.7936 und 0.751
		Max./min. Restelektronendichte	0.736 und -0.474 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	2825 / 0 / 162
		Gütefaktor (Goof)	0.940
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0466
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0198

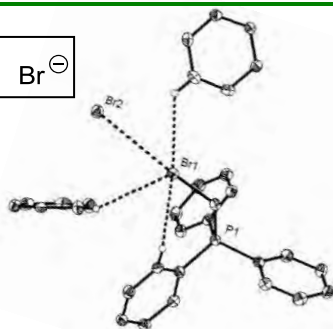
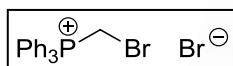


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer mit einem Molekül

DMSO pro asymmetrische Einheit. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-753502).<sup>[12]</sup>

1.2.34  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]\text{Br} \times 2 \text{ Benzol}$ 

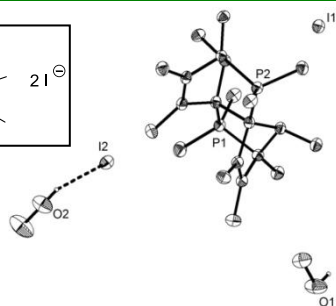
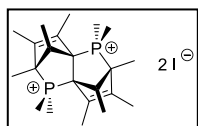
Kristallzüchter	Crispin Lichtenberg	Bestimmung der Zelle	11454 Reflexe zwischen 2.2 und 27.2°
Bezeichnung	CrI-10	Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{P}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	436.12
Kristallgröße	$0.30 \times 0.16 \times 0.16 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.681 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$4.792 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ , $Z = 4$	$F(000)$	864
Zellkonstanten	$a = 10.2226(4) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.0098(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 104.960(3)^\circ$ $c = 12.4510(5) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	$1722.75(11) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	9908
		Zahl der unabhängigen Reflexe	3034 [R(int) = 0.0261]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	2606 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3034
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.4363 und 0.3128
		Max./min. Restelektronendichte	$0.384$ und $-0.374 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	3034 / 0 / 207
		Gütefaktor (GoF)	0.939
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0444$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0200$



**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Benzol pro asymmetrische Einheit. Die Methylen-Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-753501).<sup>[12]</sup>

1.2.35  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{HPMe}_2]_2\text{I}_2 \times 2 \text{ MeOH}$ 

Kristallzüchter	Crispin Lichtenberg	Bestimmung der Zelle	25835 Reflexe zwischen 1.5 und 27.3°
Bezeichnung	CrI-47	Summenformel	$\text{C}_{23.50}\text{H}_{43}\text{I}_2\text{O}_2\text{P}_2$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	673.32
Kristallgröße	$0.48 \times 0.28 \times 0.08 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.613 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	$2.401 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P \bar{1}$ , $Z = 2$	$F(000)$	672
Zellkonstanten	$a = 10.9375(4) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90.172(3)^\circ$ $b = 10.9411(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 107.398(3)^\circ$ $c = 14.1493(5) \text{ \AA}$ , $\gamma = 119.288(3)^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	$1386.36(9) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	18094
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4871 [R(int) = 0.0292]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	4332 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4871
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.6308 und 0.4344
		Max./min. Restelektronendichte	$0.571$ und $-0.353 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	4871 / 6 / 297
		Gütefaktor (GoF)	1.017
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0427$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0179$

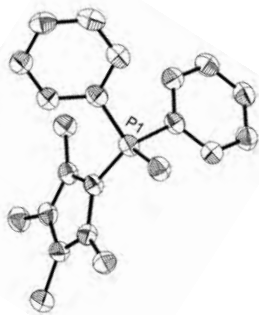
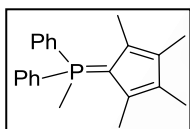


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Methanol pro asymmetrische Einheit, wovon das eine, welches mit dem Iodatom wechselwirkt, fehlgeordnet verfeinert wurde. Dabei nehmen die Sauerstoffatome Splitpositionen mit einem Besetzungsverhältnis von 80:20 ein. Der anisotrope Auslenkungsfaktor des Sauerstoffatoms mit geringerer Besetzung musste mit dem „isor“ restraint an isotropes Verhalten angeglichen werden. Das betreffende Kohlenstoffatom ist auf einem kristallographischen Inversionszentrum positioniert und deswegen in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt. Sauerstoffgebundene Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. In der ORTEP-Darstellung ist nur das Molekül mit höherer Besetzung dargestellt. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-753500).<sup>[12]</sup>

Das betreffende Kohlenstoffatom ist auf einem kristallographischen Inversionszentrum positioniert und deswegen in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt. Sauerstoffgebundene Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. In der ORTEP-Darstellung ist nur das Molekül mit höherer Besetzung dargestellt. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-753500).<sup>[12]</sup>

1.2.36  $C_5Me_4PPh_2Me$  – Modifikation A

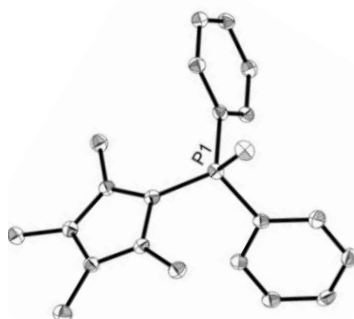
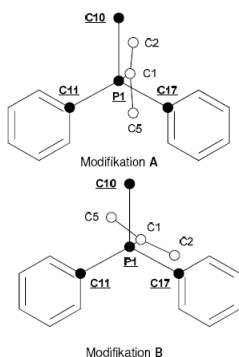
Kristallzüchter	Crispin Lichtenberg	Bestimmung der Zelle	10769 Reflexe zwischen 2.3 und 27.1°
Bezeichnung	CrI-110	Summenformel	$C_{22}H_{25}P$
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb	Molekulargewicht	320.39
Kristallgröße	0.32 x 0.24 x 0.16 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.214 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	0.155 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , Z = 4	F(000)	688
Zellkonstanten	a = 11.3510(5) Å, $\alpha$ = 90° b = 11.7633(5) Å, $\beta$ = 90° c = 13.1256(5) Å, $\gamma$ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	1752.60(13) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	11643
		Zahl der unabhängigen Reflexe	3080 [R(int) = 0.0577]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
		Beobachtete Reflexe	2607 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3080
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	1.0285 und 0.8917
		FLACK-Parameter (absolute Struktur)	-0.09(9)
		Max./min. Restelektronendichte	0.111 und -0.167 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	3080 / 0 / 213
		Gütefaktor (GooF)	0.928
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0707
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0312



**Kommentar:** Der Wert des FLACK-Parameters (-0.09(9)) zeigt, dass die absolute Struktur richtig zugeordnet wurde.

1.2.37  $C_5Me_4PPh_2Me$  – Modifikation B

Kristallzüchter	Crispin Lichtenberg	Bestimmung der Zelle	3984 Reflexe zwischen 2.1 und 27.1°
Bezeichnung	CrI-53	Summenformel	$C_{22}H_{25}P$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	320.39
Kristallgröße	0.15 x 0.09 x 0.09 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.204 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.154 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	C 2/c, Z = 8	F(000)	1376
Zellkonstanten	a = 16.5418(14) Å, $\alpha$ = 90° b = 11.0451(7) Å, $\beta$ = 93.232(7)° c = 19.3782(15) Å, $\gamma$ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	3534.9(5) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	12464
		Zahl der unabhängigen Reflexe	3110 [R(int) = 0.0991]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
		Beobachtete Reflexe	1622 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3110
		Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
		Max./min. Restelektronendichte	0.161 und -0.259 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	3110 / 0 / 213
		Gütefaktor (GooF)	0.699
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0541
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0415

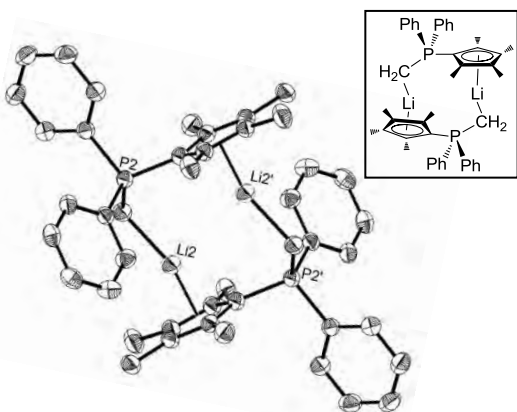


**Kommentar:** Vergleich der beiden Konformationen (Modifikation A vs. B).<sup>[13]</sup>



1.2.38  $\text{Li}[\text{C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{CH}_2]$ 

Kristallzüchter	Crispin Lichtenberg
Bezeichnung	Crl-84
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.36 x 0.3 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 8.5472(4) Å, $\alpha$ = 91.412(4)° b = 11.2691(6) Å, $\beta$ = 90.728(4)° c = 19.6735(9) Å, $\gamma$ = 100.064(4)°
Volumen	1864.93(16) Å <sup>3</sup>

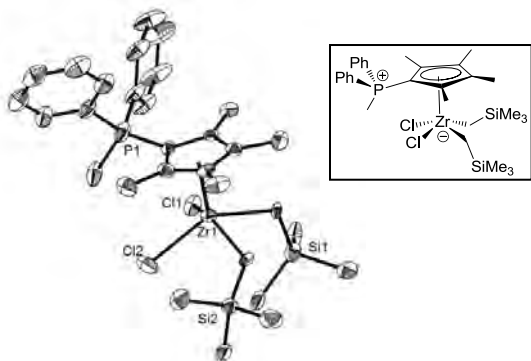


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer und ist folglich in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt. Die Protonen der Methylengruppe wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

Bestimmung der Zelle	14377 Reflexe zwischen 1.8 und 27.2°
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> Li <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	652.64
Dichte (berechnet)	1.162 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.146 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	17563
Zahl der unabhängigen Reflexe	7887 [R(int) = 0.0283]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
Beobachtete Reflexe	5818 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7887
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.985 und 0.94
Max./min. Restelektronendichte	0.291 und -0.300 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7887 / 0 / 457
Gütefaktor (GooF)	0.895
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0859
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0344

1.2.39  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PPh}_2\text{Me})\text{ZrCl}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 

Kristallzüchter	Crispin Lichtenberg
Bezeichnung	Crl-107
Habitus, Farbe	plättchenförmig, blassgelb
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.0131(5) Å, $\alpha$ = 90° b = 10.7115(4) Å, $\beta$ = 91.259(4)° c = 31.4422(19) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	3371.5(3) Å <sup>3</sup>

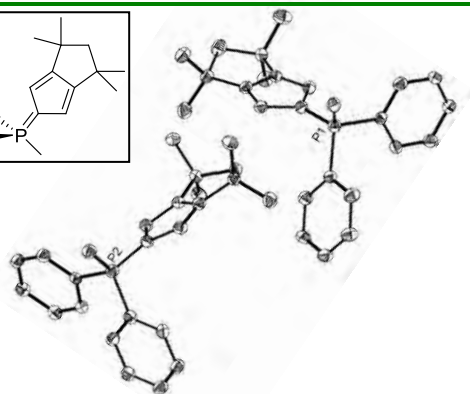
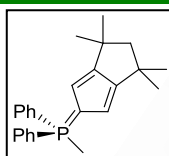


**Kommentar:** Die Protonen der Methylgruppe, welche an das Phosphoratom gebunden ist, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Beide Neosilyl-Gruppen wurden mit einem Besetzungsverhältnis von 52:48 fehlgeordnet verfeinert. Dabei wurden zwei C-Si-Bindungslängen mit dem „dfix“ *restraint* angepasst. In der ORTEP-Darstellung sind nur die Gruppen mit höherer Besetzung dargestellt.

Bestimmung der Zelle	7516 Reflexe zwischen 2.0 und 27.1°
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>2</sub> P Si <sub>2</sub> Zr
Molekulargewicht	656.95
Dichte (berechnet)	1.294 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.621 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1376
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	15530
Zahl der unabhängigen Reflexe	5895 [R(int) = 0.0795]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.5%
Beobachtete Reflexe	3294 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5895
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9428 und 0.9061
Max./min. Restelektronendichte	0.325 und -0.330 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5895 / 2 / 436
Gütefaktor (GooF)	0.715
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0607
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0376

1.2.40  $\text{Cp}^{\text{TM}}\text{PPh}_2\text{Me}$ 

Kristallzüchter	Alex R. Petrov
Bezeichnung	SP-1
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.08 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ , Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.5140(11) Å, $\alpha$ = 89.722(8)° b = 13.1131(13) Å, $\beta$ = 72.761(8)° c = 15.7793(17) Å, $\gamma$ = 86.898(8)°
Volumen	2074.6(4) Å <sup>3</sup>

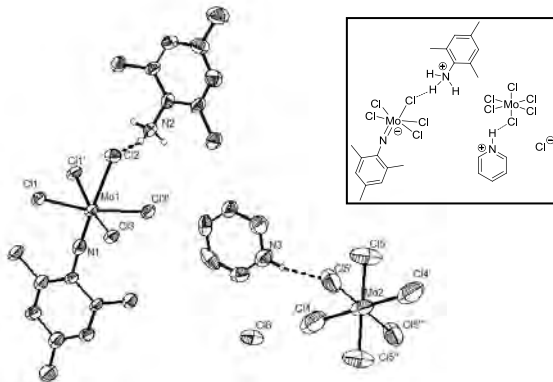


**Kommentar:** Die Protonen der Methylgruppe, welche an das Phosphoratom gebunden ist, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE deponiert (CCDC-746655).<sup>[14]</sup>

Bestimmung der Zelle	4676 Reflexe zwischen 1.4 und 25.1°
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> P
Molekulargewicht	360.45
Dichte (berechnet)	1.154 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.138 mm <sup>-1</sup>
F(000)	776
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23974
Zahl der unabhängigen Reflexe	23974 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	7884 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	23974
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.3399 und 0.802
Max./min. Restelektronendichte	0.807 und -0.491 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	23974 / 0 / 480
Gütefaktor (GooF)	0.690
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1318
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0584

1.2.41  $(\text{MesNH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})[\text{Mo}(\text{NMes})\text{Cl}_5][\text{MoCl}_6]\text{Cl}$ 

Kristallzüchter	Elisabeth Seikel
Bezeichnung	ES-12
Habitus, Farbe	prismatisch, orange
Kristallgröße	0.18 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/m, Z = 2
Zellkonstanten	a = 33.941(4) Å, $\alpha$ = 90° b = 14.1349(13) Å, $\beta$ = 91.109(13)° c = 8.6444(7) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	4146.3(7) Å <sup>3</sup>

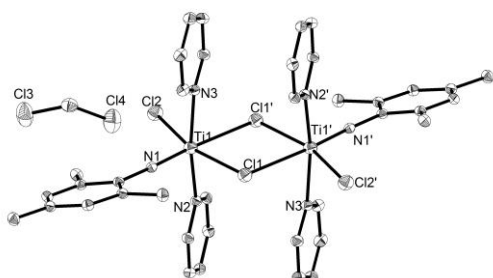
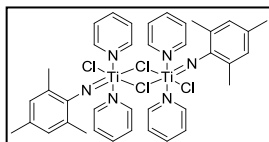


**Kommentar:** Aufgrund eines schlechten Datensatzes musste undefinierbare Restelektronendichte mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt werden. Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches Chloridion ist fehlgeordnet mit einer Besetzung von 64:36. In der ORTEP-Darstellung ist nur das Chloridion mit höherer Besetzung dargestellt. Das Mo2-Atom ist auf einer speziellen Lage positioniert und in der asymmetrischen Einheit nur zu ein Drittel besetzt.

Bestimmung der Zelle	6991 Reflexe zwischen 1.6 und 26.7°
Summenformel (Elementarzelle)	C <sub>64</sub> H <sub>90</sub> Cl <sub>16</sub> Mo <sub>3</sub> N <sub>8</sub>
Molekulargewicht	1826.46
Dichte (berechnet)	1.463 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.003 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1856
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	3814
Zahl der unabhängigen Reflexe	3814 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2137 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3814
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Restelektronendichte	2.010 und -1.358 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Lagen berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3814 / 0 / 244
Gütefaktor (GooF)	0.880
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2013
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0807

1.2.42  $[\text{Ti}(\text{NMes})\text{Cl}_2(\text{py})_2]_2 \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

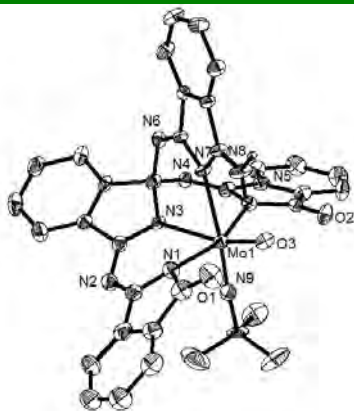
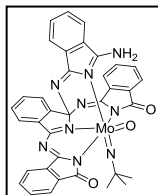
Kristallzüchter	Elisabeth Seikel	Bestimmung der Zelle	12461 Reflexe zwischen 1.4 und 27.2°
Bezeichnung	ES-81	Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{Cl}_{16}\text{N}_{12}\text{Ti}_4$
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb	Molekulargewicht	1980.46
Kristallgröße	0.36 x 0.12 x 0.12 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.447 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskoeffizient	0.858 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 1	F(000)	1016
Zellkonstanten	a = 9.813(5) Å, α = 90° b = 14.158(5) Å, β = 90° c = 16.355(5) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	2272.2(16) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	12215
		Zahl der unabhängigen Reflexe	4750 [R(int) = 0.0235]
		Vollständigkeit bis 26.73°	98.3%
		Beobachtete Reflexe	3808 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4750
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9040 und 0.7475
		Max./min. Restelektronendichte	0.493 und -0.521 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	4750 / 0 / 256
		Gütefaktor (GooF)	0.772
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0856
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0302



**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversions-symmetrisches Dimer mit einem Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pro Elementarzelle.

1.2.43  $[\eta^4\text{-(N}_8\text{O}_2\text{C}_{32}\text{H}_{20})\text{Mo}(\text{NtBu})\text{O}] \times 2 \text{ THF}$ 

Kristallzüchter	Elisabeth Seikel	Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 1.9 und 25.8°
Bezeichnung	ES-93	Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{MoN}_9\text{O}_5$
Habitus, Farbe	plättchenförmig, grün	Molekulargewicht	873.81
Kristallgröße	0.24 x 0.21 x 0.16 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.416 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.378 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4	F(000)	1808
Zellkonstanten	a = 13.4773(12) Å, α = 90° b = 24.620(2) Å, β = 100.205(9)° c = 12.5529(9) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS1
Volumen	4099.3(6) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	193(2) K
		Anzahl der Reflexe	32031
		Zahl der unabhängigen Reflexe	7795 [R(int) = 0.1283]
		Vollständigkeit bis 25.00°	97.9%
		Beobachtete Reflexe	3616 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7795
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9420 und 0.9148
		Max./min. Restelektronendichte	1.294 und -0.717 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	7795 / 60 / 495
		Gütefaktor (GooF)	0.833
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1150
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0516

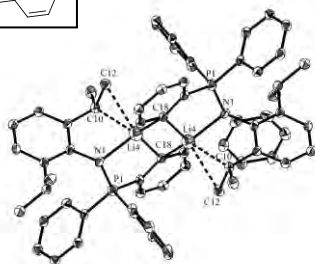
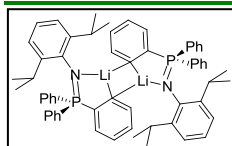


**Kommentar:** In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei THF-Moleküle, deren anisotrope Auslenkungsfaktoren teilweise mit „isor“ an isotropes Verhalten angeglichen wurden. In der ORTEP-Abbildung sind die beiden THF-Moleküle der Übersicht halber nicht mit dargestellt. Die Protonen an Sauerstoff- und Stickstoffatomen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.



1.2.44  $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2\text{NDip}) \times \text{Benzol}$ 

Kristallzüchter	Oliver Thomas
Bezeichnung	Oth-5
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos
Kristallgröße	0.28 x 0.24 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 1
Zellkonstanten	a = 9.2017(13) Å, $\alpha$ = 86.826(11)° b = 11.2650(14) Å, $\beta$ = 83.767(11)° c = 14.296(2) Å, $\gamma$ = 85.993(11)°
Volumen	1467.8(4) Å <sup>3</sup>

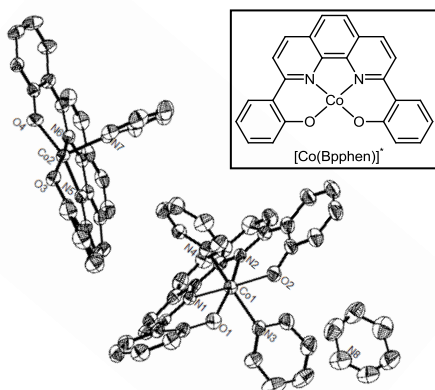


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer und ist folglich in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt. Zusätzlich kristallisiert je ein Molekül Benzol pro asymmetrische Einheit, welches in der ORTEP-Darstellung der Übersicht halber weggelassen wurde. Die Protonen an Kohlenstoffatomen, die agostische Wechselwirkungen zum Lithiumatom ausbilden, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

Bestimmung der Zelle	7834 Reflexe zwischen 1.4 und 26.0°
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>74</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1043.15
Dichte (berechnet)	1.180 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.118 mm <sup>-1</sup>
F(000)	556
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	13340
Zahl der unabhängigen Reflexe	6179 [R(int) = 0.0782]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
Beobachtete Reflexe	2496 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6179
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9929 und 0.9676
Max./min. Restelektronendichte	0.185 und -0.237 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	6179 / 0 / 368
Gütefaktor (GooF)	0.671
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0718
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0424

1.2.45  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2] \times [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})] \times \text{Pyridin}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-co
Habitus, Farbe	prismatisch, dunkelrot
Kristallgröße	0.33 x 0.15 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 12.2978(12) Å, $\alpha$ = 84.246(15)° b = 12.6318(17) Å, $\beta$ = 76.669(12)° c = 17.324(2) Å, $\gamma$ = 87.824(14)°
Volumen	2605.2(5) Å <sup>3</sup>

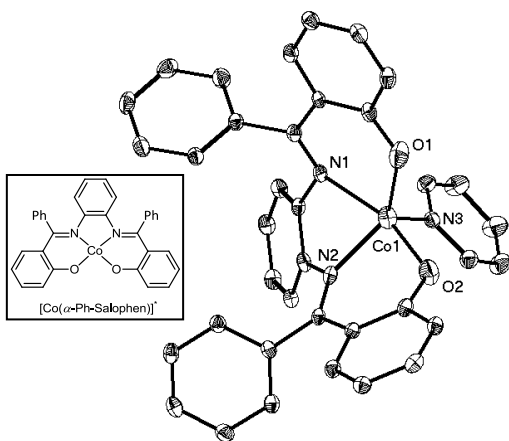


**Kommentar:** Die Struktur wurde für die Deponierung beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[15]</sup> Die CHEM-DRAW Abbildung beinhaltet der Übersicht halber keine Pyridin-Moleküle.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.2 und 25.9°
Summenformel	C <sub>68</sub> H <sub>48</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	1159.00
Dichte (berechnet)	1.477 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.700 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1196
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	23663
Zahl der unabhängigen Reflexe	8629 [R(int) = 0.0796]
Vollständigkeit bis 25.00°	93.9%
Beobachtete Reflexe	4473 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8629
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9857 und 0.79
Max./min. Restelektronendichte	1.164 und -1.203 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	8629 / 0 / 739
Gütefaktor (GooF)	0.852
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1676
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0659

1.2.46  $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k17
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.9393(8) Å, α = 90° b = 17.0599(15) Å, β = 98.591(8)° c = 19.564(2) Å, γ = 90°
Volumen	2950.2(5) Å <sup>3</sup>

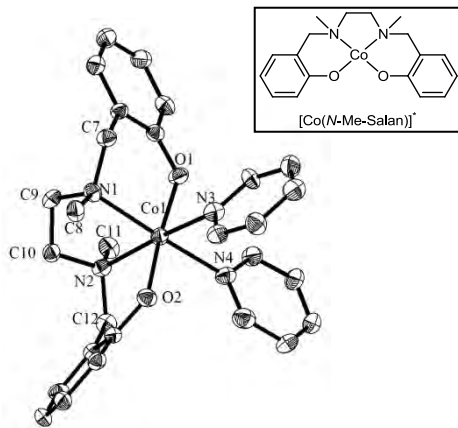


**Kommentar:** Die CHEM-DRAW Abbildung beinhaltet der Übersicht halber kein Pyridin.

Bestimmung der Zelle	7125 Reflexe zwischen 1.6 und 26.2°
Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>27</sub> Co N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	604.55
Dichte (berechnet)	1.361 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.620 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1252
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	18908
Zahl der unabhängigen Reflexe	5199 [R(int) = 0.0803]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2729 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5199
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9487 und 0.9014
Max./min. Restelektronendichte	0.210 und -0.267 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5199 / 0 / 388
Gütefaktor (GooF)	0.685
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0486
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0349

1.2.47  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})(\text{py})_2] \times 2 \text{ Toluol}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k12
Habitus, Farbe	plättchenförmig, gelb
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 15.9214(8) Å, α = 90° b = 12.9078(8) Å, β = 109.253(4)° c = 18.8802(10) Å, γ = 90°
Volumen	3663.1(4) Å <sup>3</sup>

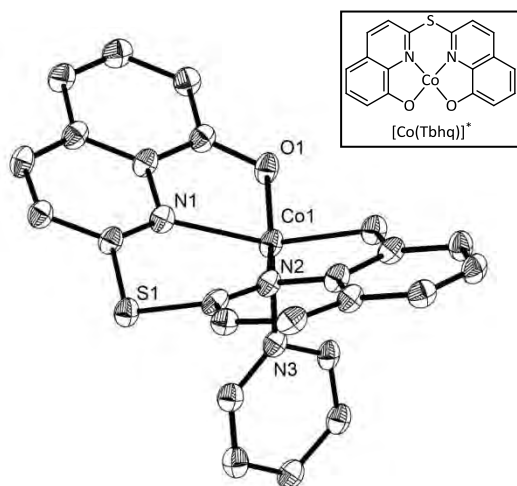


Bestimmung der Zelle	611 Reflexe zwischen 0.9555 und 27.39°
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> Co N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	699.77
Dichte (berechnet)	1.269 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.510 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1484
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	20572
Zahl der unabhängigen Reflexe	6450 [R(int) = 0.1455]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2594 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6450
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Restelektronendichte	0.337 und -0.289 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	6450 / 0 / 446
Gütefaktor (GooF)	0.667
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0844
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0476

**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Toluol pro asymmetrische Einheit. Diese wurden der Übersicht halber nicht in der ORTEP-Darstellung abgebildet. In der CHEM-DRAW Abbildung wurden der Übersicht halber keine Pyridin-Moleküle dargestellt.

1.2.48  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k16
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.24 x 0.16 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 2 <sub>1</sub> , Z = 4
Zellkonstanten	a = 13.3129(9) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 16.8584(14) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 8.3207(5) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1867.4(2) Å <sup>3</sup>

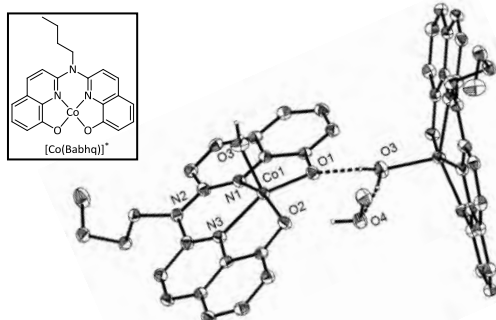


Bestimmung der Zelle	10430 Reflexe zwischen 2.0 und 26.9°
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> Co N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S
Molekulargewicht	456.37
Dichte (berechnet)	1.623 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.058 mm <sup>-1</sup>
F(000)	932
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	11615
Zahl der unabhängigen Reflexe	3293 [R(int) = 0.1254]
Vollständigkeit bis 20.99°	100.0%
Beobachtete Reflexe	2477 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3293
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9016 und 0.7853
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.05(3)
Max./min. Restelektronendichte	0.555 und -0.422 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1994) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3293 / 1 / 271
Gütefaktor (GoF)	0.912
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1081
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0482

**Kommentar:** Der Wert des FLACK-Parameters (0.05(3)) zeigt, dass die absolute Struktur richtig zugeordnet wurde. Die CHEM-DRAW Abbildung ist der Übersicht halber ohne das koordinierte Pyridin-Molekül dargestellt. Die Struktur wurde für die Deponierung bei der CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[16]</sup>

1.2.49  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})]$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k20
Habitus, Farbe	prismatisch, rot
Kristallgröße	0.18 x 0.15 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 13.2566(2) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 8.8294(2) Å, $\beta = 99.655(3)^\circ$ c = 17.6262(7) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2033.89(10) Å <sup>3</sup>

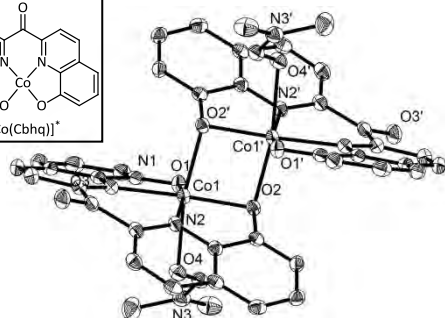
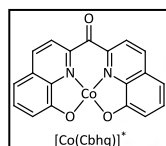


Bestimmung der Zelle	16455 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> Co N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	466.39
Dichte (berechnet)	1.523 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.881 mm <sup>-1</sup>
F(000)	972
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	12393
Zahl der unabhängigen Reflexe	3564 [R(int) = 0.0382]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
Beobachtete Reflexe	3083 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3564
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9339 und 0.8145
Max./min. Restelektronendichte	0.285 und -0.494 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3564 / 15 / 326
Gütefaktor (GoF)	1.053
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0795
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0303

**Kommentar:** Die stickstoffgebundene Butyl-Gruppe wurde fehlgeordnet verfeinert (Besetzungsverhältnis 80 : 20). Dabei wurden für die Butyl-Gruppe mit kleinerer Besetzung „sadi“ restraints angewandt. Die Protonen an den Sauerstoffatomen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die CHEM-DRAW Abbildung beinhaltet der Übersicht halber keine Solvens-Moleküle.

1.2.50  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})_2]$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k15
Habitus, Farbe	prismatisch, violett
Kristallgröße	0.18 x 0.15 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 10.6550(5) Å, $\alpha$ = 87.207(3)° b = 12.4741(5) Å, $\beta$ = 89.578(3)° c = 14.0813(6) Å, $\gamma$ = 82.882(3)°
Volumen	1854.94(14) Å <sup>3</sup>

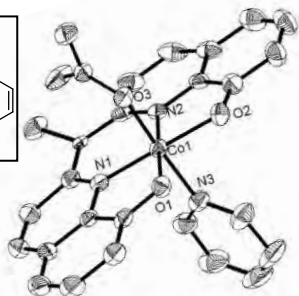
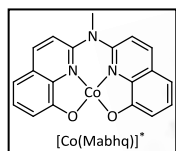


**Kommentar:** Die Methin-Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Eine Absorptionskorrektur führte nicht zur Verbesserung des R-Wertes und schlug somit fehl. In der CHEM-DRAW Abbildung ist der Übersicht halber die monomere Struktur dargestellt.

Bestimmung der Zelle	16907 Reflexe zwischen 1.5 und 27.2°
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
Molekulargewicht	892.63
Dichte (berechnet)	1.598 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.962 mm <sup>-1</sup>
F(000)	916
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Winkelbereich der Datensammlung	1.45 bis 25.00°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
für die Datensammlung	STOE WinXpose (X-Area)
für Zellenverfeinerung	STOE WinCell (X-Area)
für Datenreduktion	STOE WinIntegrate (X-Area)
Anzahl der Reflexe	15332
Zahl der unabhängigen Reflexe	6523 [R(int) = 0.0251]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
Beobachtete Reflexe	5294 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6523
Absorptionskorrektur	keine
Max./min. Transmission	0.9184 und 0.8459
Max./min. Restelektronendichte	0.266 und -0.360 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	6523 / 0 / 553
Gütefaktor (GooF)	0.926
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0568
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0242

1.2.51  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-cobib
Habitus, Farbe	prismatisch, schwarz
Kristallgröße	0.25 x 0.25 x 0.25 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 7.604(5) Å, $\alpha$ = 83.314(5)° b = 12.115(5) Å, $\beta$ = 82.523(5)° c = 12.277(5) Å, $\gamma$ = 80.184(5)°
Volumen	1099.8(10) Å <sup>3</sup>



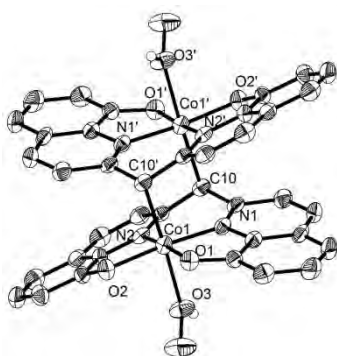
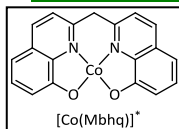
**Kommentar:** In der CHEM-DRAW Abbildung wurden der Übersicht halber die beiden axial gebundenen Liganden (Acetat und Pyridin) nicht dargestellt.

Bestimmung der Zelle	3323 Reflexe zwischen 2.3 und 25.9°
Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> Co N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	511.41
Dichte (berechnet)	1.544 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.823 mm <sup>-1</sup>
F(000)	528
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Winkelbereich der Datensammlung	1.68 bis 25.00°
Anzahl der Reflexe	6018
Zahl der unabhängigen Reflexe	3629 [R(int) = 0.0735]
Vollständigkeit bis 20°	94.6%
Beobachtete Reflexe	2151 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3629
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.883 und 0.7487
Max./min. Restelektronendichte	0.507 und -0.758 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (Giacovazzo <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3629 / 0 / 316
Gütefaktor (GooF)	0.864
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1361
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0497



1.2.52  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})(\text{MeOH})]_2 \times 2 \text{ MeOH}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-89_2
Habitus, Farbe	prismatisch, schwarz
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 1
Zellkonstanten	a = 8.5670(16) Å, $\alpha$ = 68.568(19)° b = 11.3610(18) Å, $\beta$ = 72.439(19)° c = 11.6040(19) Å, $\gamma$ = 79.02(2)°
Volumen	998.2(3) Å <sup>3</sup>

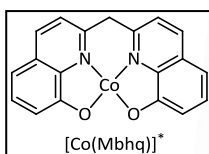


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer mit zwei Molekülen Methanol pro asymmetrische Einheit, die in der ORTEP-Darstellung der Übersicht halber nicht mit dargestellt sind. Die sauerstoffgebundenen Protonen sowie das Methin-Proton wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die Struktur wurde für die Deponierung beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[15]</sup>

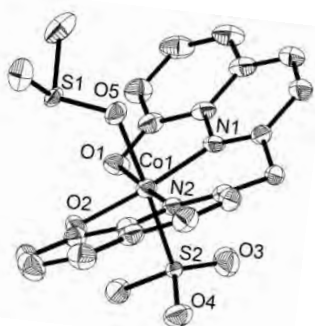
Bestimmung der Zelle	3099 Reflexe zwischen 2.0 und 25.5°
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Molekulargewicht	908.71
Dichte (berechnet)	1.512 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.897 mm <sup>-1</sup>
F(000)	472
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	9097
Zahl der unabhängigen Reflexe	3320 [R(int) = 0.0798]
Vollständigkeit bis 25.00°	94.1%
Beobachtete Reflexe	1783 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3320
Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
Max./min. Transmission	0.9156 und 0.8409
Max./min. Restelektronendichte	0.590 und -0.448 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3320 / 0 / 272
Gütefaktor (GooF)	0.772
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0900
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0480

1.2.53  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})(\text{dmsO})(\text{SO}_2\text{Me})]_2 \times 3 \text{ DMSO}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-89_1
Habitus, Farbe	prismatisch, rot
Kristallgröße	0.14 x 0.13 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 1
Zellkonstanten	a = 9.755(6) Å, $\alpha$ = 72.077(7)° b = 13.1041(10) Å, $\beta$ = 83.868(6)° c = 14.096(6) Å, $\gamma$ = 80.331(8)°
Volumen	1687.2(12) Å <sup>3</sup>



(vereinfacht)

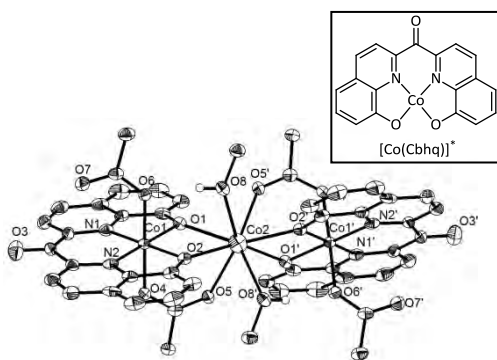


**Kommentar:** Die Struktur wurde als nicht-mercedrischer Zwilling verfeinert. Es wurden zwei separate Orientierungsmatrizen erhalten. Für die Strukturlösung wurden die Reflexe der anteilmäßig dominierenden Domäne verwendet. Die Reflexe der anteilmäßig untergeordneten Domäne sowie überlagerte Reflexe beider Domänen wurden eliminiert. Die Verbindung kristallisiert mit drei Molekülen DMSO pro asymmetrische Einheit (nicht abgebildet). Eines der DMSO-Moleküle wurde fehlgeordnet verfeinert mit einem Besetzungsverhältnis von 65:35. Für die Verfeinerung der Fehlordnung wurden *restraints* („dfix“) und *constraints* („eadp“) verwendet.

Bestimmung der Zelle	12261 Reflexe zwischen 1.6 und 26.0°
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>76</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub> S <sub>10</sub>
Molekulargewicht	1499.77
Dichte (berechnet)	1.476 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.867 mm <sup>-1</sup>
F(000)	782
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	11374
Zahl der unabhängigen Reflexe	4521 [R(int) = 0.0461]
Vollständigkeit bis 25.00°	75.9%
Beobachtete Reflexe	2840 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4521
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9031 und 0.8882
Max./min. Restelektronendichte	1.848 und -1.321 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	4521 / 5 / 379
Gütefaktor (GooF)	1.013
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1894
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0677

1.2.54  $[\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cbhq})(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})\}]$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k14
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.20 x 0.14 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a, Z = 4
Zellkonstanten	a = 23.7918(9) Å, α = 90° b = 9.4350(5) Å, β = 95.541(3)° c = 19.9063(7) Å, γ = 90°
Volumen	4447.6(3) Å <sup>3</sup>

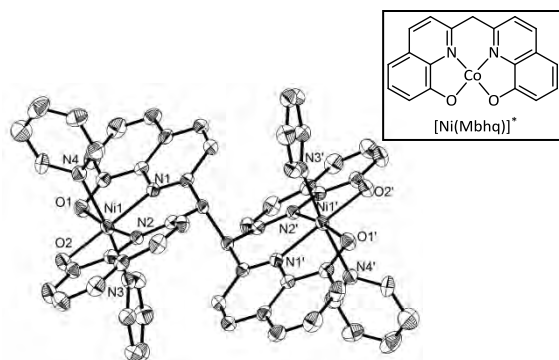


**Kommentar:** : Die Verbindung kristallisiert als inversionsymmetrisches Dimer und ist folglich in der asymmetrischen Einheit nur halbbesetzt. Sauerstoffgebundene Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die CHEM-DRAW Abbildung beinhaltet der Übersicht halber keine Methanol-Moleküle und ist monomer dargestellt.

Bestimmung der Zelle	8510 Reflexe zwischen 4.7 und 27.1°
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub>
Molekulargewicht	1105.63
Dichte (berechnet)	1.651 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.188 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2260
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	9662
Zahl der unabhängigen Reflexe	3888 [R(int) = 0.0719]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.2%
Beobachtete Reflexe	2693 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3888
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9110 und 0.7971
Max./min. Restelektronendichte	0.791 und -3.040 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup> „mixed“
Behandlung der Protonen	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997)
Verwendete Programme	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3888 / 0 / 328
Gütefaktor (GooF)	1.046
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2351
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0769

1.2.55  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})(\text{py})_2]_2 \times 4 \text{CHCl}_3 \times \text{Pyridin}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Atas-38
Habitus, Farbe	prismatisch, rot
Kristallgröße	0.24 x 0.21 x 0.18 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 13.4782(17) Å, α = 88.270(15)° b = 15.345(2) Å, β = 76.293(14)° c = 17.4498(19) Å, γ = 74.064(15)°
Volumen	3369.2(7) Å <sup>3</sup>

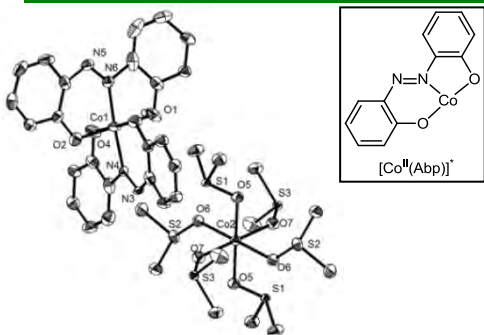


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionsymmetrisches Dimer mit vier Molekülen Chloroform und einem freien Pyridin-Molekül pro asymmetrische Einheit (nicht abgebildet). Davon ist ein Chloroform-Molekül fehlgeordnet (Lagefehlordnung um C<sub>3</sub>-Achse) mit einem Besetzungsverhältnis von 78:22. Für die Verfeinerung des fehlgeordneten Moleküls wurden *constraints* („eadp“) und *restraints* („dfix“, „sadi“) verwendet. Die Struktur wurde für die Deponierung beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[15]</sup>

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 1.9 und 25.8°
Summenformel	C <sub>67</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>9</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	1588.99
Dichte (berechnet)	1.566 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.091 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1616
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	11181
Zahl der unabhängigen Reflexe	11181 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis 25.00°	94.3%
Beobachtete Reflexe	5793 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	11181
Absorptionskorrektur	empirisch (SHXABS, PLATON)
Max./min. Transmission	0.8278 und 0.7797
Max./min. Restelektronendichte	1.356 und -1.139 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup> für idealisierte Geometrie berechnet
Behandlung der Protonen	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997)
Verwendete Programme	SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	11181 / 17 / 859
Gütefaktor (GooF)	0.798
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1229
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0475

1.2.56  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmso})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2] \times \text{DMSO}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k11
Habitus, Farbe	quadratisch, rot
Kristallgröße	0.50 x 0.28 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 1
Zellkonstanten	a = 11.4753(6) Å, $\alpha$ = 109.346(4)° b = 12.2801(7) Å, $\beta$ = 92.324(4)° c = 14.8942(7) Å, $\gamma$ = 114.236(4)°
Volumen	1767.38(16) Å <sup>3</sup>

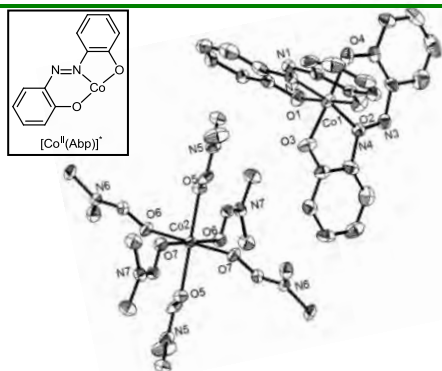


**Kommentar:** Die Azo-Funktion in beiden Liganden ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 62:38 bzw. 80:20. Infolgedessen ließen sich die vier Stickstoffatome mit geringerer Besetzung nur isotrop verfeinern. Die Verbindung kristallisiert mit einem freien DMSO-Molekül pro asymmetrische Einheit. Ein an das Cobaltatom koordiniertes DMSO-Molekül ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 57:43. Das Co2-Atom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist somit nur halb besetzt. Die Methyl-Protonen des fehlgeordneten DMSO-Moleküls konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. Die CHEM-DRAW Abbildung beinhaltet der Übersicht halber nur einen Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur. Die Struktur wurde für die Deponierung beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[15]</sup>

Bestimmung der Zelle	28609 Reflexe zwischen 2.0 und 29.5°
Summenformel (Z = 2)	C <sub>64</sub> H <sub>74</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> S <sub>8</sub>
Molekulargewicht	548.87
Dichte (berechnet)	1.547 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.004 mm <sup>-1</sup>
F(000)	853
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	21855
Zahl der unabhängigen Reflexe	9517 [R(int) = 0.0371]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8%
Beobachtete Reflexe	6910 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	9517
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9240 und 0.6337
Max./min. Restelektronendichte	0.989 und -1.652 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	9517 / 2 / 546
Gütefaktor (GooF)	1.019
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1247
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0476

1.2.57  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k10
Habitus, Farbe	prismatisch farblos
Kristallgröße	0.25 x 0.20 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 2
Zellkonstanten	a = 14.3452(5) Å, $\alpha$ = 90° b = 14.0293(3) Å, $\beta$ = 91.439(3)° c = 16.8599(6) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	3392.04(18) Å <sup>3</sup>

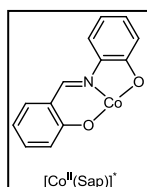
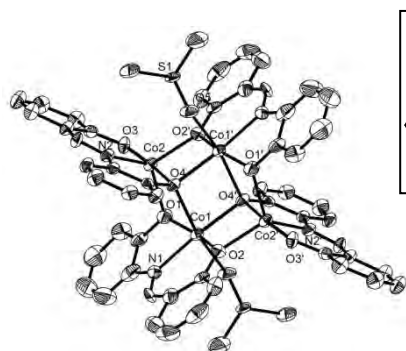


**Kommentar:** Die Azo-Funktion in beiden Liganden ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 72:28 bzw. 75:25. Für die Verfeinerung der Fehlordnung mussten die anisotropen Auslenkungsfaktoren hinsichtlich Richtung und Gestalt angepasst werden („delu“ und „isor“). Das Co2-Atom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist somit nur halb besetzt. Die CHEM-DRAW Abbildung beinhaltet der Übersicht halber nur einen Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur.

Bestimmung der Zelle	20866 Reflexe zwischen 4.7 und 27.2°
Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>74</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub>
Molekulargewicht	1464.18
Dichte (berechnet)	1.434 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.800 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1522
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	24969
Zahl der unabhängigen Reflexe	7148 [R(int) = 0.0586]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	5632 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7148
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9687 und 0.8251
Max./min. Restelektronendichte	0.404 und -0.708 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	7148 / 54 / 483
Gütefaktor (GooF)	1.059
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0963
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0498

1.2.58  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})(\text{dmsO})_{0.5}]_4 \times 4 \text{ DMSO}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-hpimp
Habitus, Farbe	nadelförmig, rotbraun
Kristallgröße	0.39 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 2
Zellkonstanten	a = 12.7694(12) Å, α = 90° b = 25.797(3) Å, β = 99.771(12)° c = 10.5865(11) Å, γ = 90°
Volumen	3436.7(6) Å <sup>3</sup>



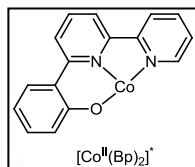
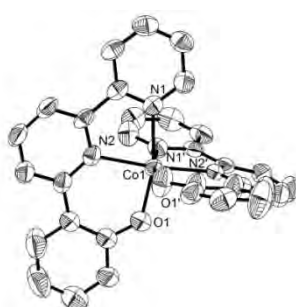
**Kommentar:** Ein Sap-Ligand wurde vollständig fehlgeordnet verfeinert mit einem Besetzungsverhältnis von 55:45. Die Verbindung kristallisiert mit zwei DMSO-Molekülen pro asymmetrische Einheit, die beide einer Fehlordnung unterliegen (62:38 und 91:9).

Für eine physikalisch sinnvolle Verfeinerung der Fehlordnungen mussten zahlreiche *restraints* („isor“, „sadi“, „dfix“) und *constraints* („eadd“) eingesetzt werden. Die Methyl-Protonen der fehlgeordneten DMSO-Moleküle konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. In der CHEM-DRAW ist der Übersicht halber nur ein Ausschnitt aus der tetrameren Struktur dargestellt. Die Struktur wurde für die Deponierung beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE vorbereitet.<sup>[15]</sup>

Bestimmung der Zelle	7611 Reflexe zwischen 2.1 und 25.8°
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>48</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>6</sub>
Molekulargewicht	1525.20
Dichte (berechnet)	1.474 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.195 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1552
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	24286
Zahl der unabhängigen Reflexe	6649 [R(int) = 0.1250]
Vollständigkeit bis 25.95°	99.0% [I > 2σ(I)]
Beobachtete Reflexe	3210
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6649
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9538 und 0.6530
Max./min. Restelektronendichte	0.894 und -0.565 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	6649 / 101 / 438
Gütefaktor (GooF)	0.811
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1416
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0601

1.2.59  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2] \times \text{DMF}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k9
Habitus, Farbe	rhombisch, rot
Kristallgröße	0.24 x 0.24 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 13.1621(9) Å, α = 90° b = 9.8083(8) Å, β = 90° c = 26.017(2) Å, γ = 90°
Volumen	3358.8(4) Å <sup>3</sup>



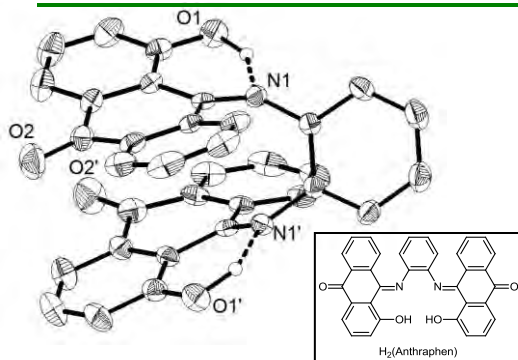
**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer mit einem Molekül DMF pro asymmetrische Einheit. Für die Verfeinerung mussten sowohl einige Bindungslängen („dfix“, „sadi“) als auch anisotrope Auslenkungsfaktoren („simu“) mit *restraints* angepasst werden. Die CHEM-DRAW Abbildung beinhaltet der Übersicht halber keine Methanol-Moleküle und ist monomer dargestellt.

Bestimmung der Zelle	16561 Reflexe zwischen 2.2 und 25.9°
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> Co N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	703.66
Dichte (berechnet)	1.392 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.564 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1468
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	15252
Zahl der unabhängigen Reflexe	2933 [R(int) = 0.0596]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.0% [I > 2σ(I)]
Beobachtete Reflexe	1675
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2933
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9778 und 0.8766
Max./min. Restelektronendichte	0.863 und -0.619 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2933 / 14 / 224
Gütefaktor (GooF)	1.069
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2028
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0707



1.2.60 H<sub>2</sub>Anthraphen × DMF

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-373
Habitus, Farbe	prismatisch, rotbraun
Kristallgröße	0.51 x 0.12 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 7.5197(12) Å, α = 90° b = 22.513(2) Å, β = 95.850(17)° c = 15.310(2) Å, γ = 90°
Volumen	2578.3(6) Å <sup>3</sup>

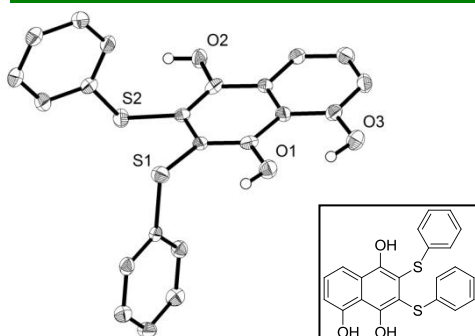


**Kommentar:** Das sauerstoffgebundene Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül DMF pro asymmetrische Einheit.

Bestimmung der Zelle	1934 Reflexe zwischen 1.8 und 25.9°
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	520.52
Dichte (berechnet)	1.341 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.089 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1080
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	8456
Zahl der unabhängigen Reflexe	2267 [R(int) = 0.0972]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	919 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2267
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.086 und 0.9213
Max./min. Restelektronendichte	0.180 und -0.211 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	2267 / 0 / 185
Gütefaktor (GooF)	0.673
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0818
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0394

## 1.2.61 1,4,5-Trihydroxy-2,3-dithiophenyl-naphthalin

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-k18
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.14 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> , Z = 2
Zellkonstanten	a = 10.1633(8) Å, α = 90° b = 5.5328(3) Å, β = 96.527(6)° c = 15.8006(12) Å, γ = 90°
Volumen	882.73(11) Å <sup>3</sup>

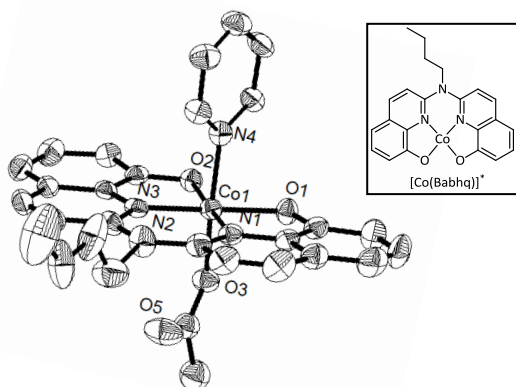


**Kommentar:** Die sauerstoffgebundenen Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Der Wert des FLACK-Parameters (0.10(9)) zeigt, dass die absolute Struktur richtig zugeordnet wurde.

Bestimmung der Zelle	3334 Reflexe zwischen 1.3 und 27.2°
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht	392.49
Dichte (berechnet)	1.473 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.323 mm <sup>-1</sup>
F(000)	406
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	4618
Zahl der unabhängigen Reflexe	2968 [R(int) = 0.0462]
Vollständigkeit bis 24.98°	99.7%
Beobachtete Reflexe	2106 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2968
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9754 und 0.9331
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.10(9)
Max./min. Restelektronendichte	0.208 und -0.252 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	2968 / 1 / 256
Gütefaktor (GooF)	0.781
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0569
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0361

1.2.62  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Babhq})(\text{OAc})(\text{py})] \times \text{Aceton}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-bi
Habitus, Farbe	plättchenförmig, orange-braun
Kristallgröße	0.36 x 0.15 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a, Z = 8
Zellkonstanten	a = 17.6291(14) Å, α = 90° b = 13.9959(8) Å, β = 90° c = 23.2623(18) Å, γ = 90°
Volumen	5739.6(7) Å <sup>3</sup>

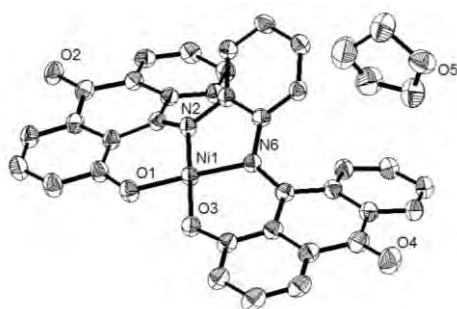
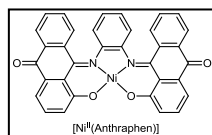


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Aceton pro asymmetrische Einheit. In der CHEMDRAW Abbildung wurden der Übersicht halber die beiden axial gebundenen Liganden (Acetat und Pyridin) nicht dargestellt.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.0 und 25.9°
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>33</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Molekulargewicht	612.55
Dichte (berechnet)	1.418 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.647 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2560
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	29619
Zahl der unabhängigen Reflexe	5048 [R(int) = 0.1065]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
Beobachtete Reflexe	2382 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5048
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9872 und 0.8006
Max./min. Restelektronendichte	0.782 und -0.433 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	5048 / 24 / 382
Gütefaktor (GooF)	0.776
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1183
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0520

1.2.63  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Anthraphen})] \times \text{THF}$ 

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-8
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.18 x 0.18 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.2157(4) Å, α = 90° b = 14.2395(4) Å, β = 89.996(4)° c = 23.6596(10) Å, γ = 90°
Volumen	2767.88(19) Å <sup>3</sup>

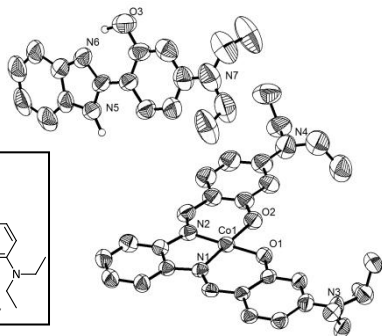
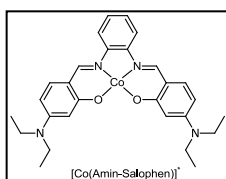


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül THF pro asymmetrische Einheit.

Bestimmung der Zelle	11286 peaks zwischen 4.6 und 27.1°
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>
Molekulargewicht	649.32
Dichte (berechnet)	1.558 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.755 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1344
Diffraktometertyp	IPDS3
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	17936
Zahl der unabhängigen Reflexe	5828 [R(int) = 0.0529]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.2%
Beobachtete Reflexe	3945 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5828
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9777 und 0.8761
Max./min. Restelektronendichte	1.047 und -0.650 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	5828 / 0 / 415
Gütefaktor (GooF)	0.937
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1272
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0495

### 1.2.64 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Amin-Salophen})] \times 2\text{-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-5-(diethylamino)phenol}$

Kristallzüchter	Marcus Harrer
Bezeichnung	aminsa
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.24 x 0.20 x 0.17 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 17.9120(10) Å, α = 90° b = 18.5230(7) Å, β = 92.026(5)° c = 12.0137(8) Å, γ = 90°
Volumen	3983.5(4) Å <sup>3</sup>



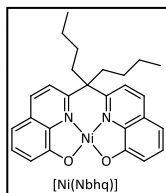
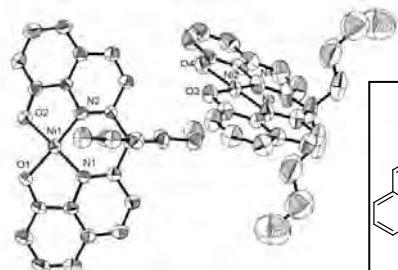
**Kommentar:** Die sauerstoffgebundenen Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Zwei N-gebundene Ethylgruppen wurden fehlgeordnet verfeinert (Besetzungsverhältnis 69:31 bzw. 67:33). Für die Verfeinerung wurden *restraints* („dfix“, „delu“) und *constraints* („eapd“) verwendet. In der CHEM-DRAW-Zeichnung ist nur der Cobalt-Salophen-Komplex abgebildet.

Bestimmung der Zelle	11659 Reflexe zwischen 1.6 und 23.5°
Summenformel	C <sub>45</sub> H <sub>51</sub> Co N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
Molekulargewicht	3187.43
Dichte (berechnet)	1.329 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.481 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1684
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	41853
Zahl der unabhängigen Reflexe	8470 [R(int) = 0.1333]
Vollständigkeit bis 26.77°	99.6%
Beobachtete Reflexe	3213 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8470
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9226 und 0.8932
Max./min. Restelektronendichte	0.194 und -0.195 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	8470 / 85 / 540
Gütefaktor (GooF)	0.750
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0936
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0469

In der CHEM-DRAW-Zeichnung ist nur der Cobalt-Salophen-Komplex abgebildet.

### 1.2.65 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})] \times 2 \text{ MeOH}$

Kristallzüchter	Marcus Harrer
Bezeichnung	Mhv-42
Habitus, Farbe	prismatisch, rot
Kristallgröße	0.30 x 0.27 x 0.24 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> , Z = 2
Zellkonstanten	a = 12.8856(13) Å, α = 90° b = 13.8793(9) Å, β = 95.931(11)° c = 14.3484(13) Å, γ = 90°
Volumen	2552.4(4) Å <sup>3</sup>

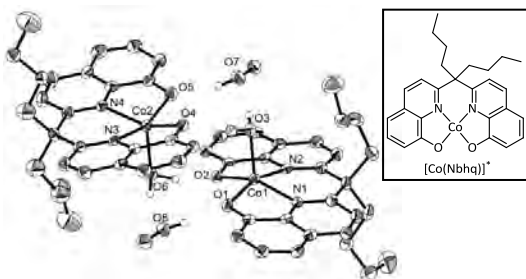


**Kommentar:** In der asymmetrischen Einheit sind neben zwei Molekülen der Verbindung zusätzlich zwei Moleküle Methanol vorhanden, von denen eines mit einem Besetzungsverhältnis von 57:43 fehlgeordnet verfeinert wurde (Positionsfehlordnung des Sauerstoffatoms). Die sauerstoffgebundenen Protonen für das fehlgeordnete Molekül konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. Das Proton wurde in der angegebenen Summenformel dennoch mit angegeben. Für die Verfeinerung der Butyl-Gruppen am quartären Kohlenstoffatom wurden „sadi“ und „delu“ *restraints* sowie „eapd“ *constraints* verwendet.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2 und 25.7°
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Molekulargewicht	1000.48
Dichte (berechnet)	1.302 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.791 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1052
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	18554
Zahl der unabhängigen Reflexe	8256 [R(int) = 0.1015]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	4691 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8256
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8329 und 0.7973
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.01(2)
Max./min. Restelektronendichte	0.910 und -0.755 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	8256 / 144 / 598
Gütefaktor (GooF)	0.875
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1695
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0608

1.2.66  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \times \text{MeOH}$ 

Kristallzüchter	Marcus Harrer
Bezeichnung	Mhv-45
Habitus, Farbe	prismatisch, braun
Kristallgröße	0.30 x 0.15 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 20.4000(6) Å, α = 90° b = 10.9676(3) Å, β = 107.745(2)° c = 23.5295(7) Å, γ = 90°
Volumen	5014.0(3) Å <sup>3</sup>

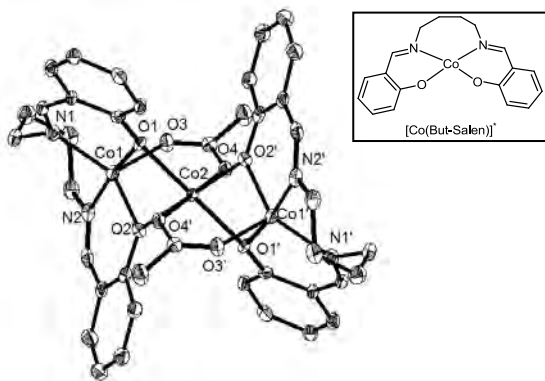


**Kommentar:** Die Protonen an den Sauerstoffatomen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Eine Butyl-Gruppe scheint einer Fehlordnung zu unterliegen, die allerdings nicht physikalisch sinnvoll verfeinert werden konnte. Für die Verfeinerung ohne Fehlordnung wurden „sadi“-restraints verwendet. In der CHEM-DRAW Abbildung wurde der Übersicht halber auf die Darstellung der koordinierten Methanolkole verichtet.

Bestimmung der Zelle	16767 Reflexe zwischen 1.8 und 27.2°
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	1043.00
Dichte (berechnet)	1.382 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.722 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2200
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	25473
Zahl der unabhängigen Reflexe	8788 [R(int) = 0.0463]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7%
Beobachtete Reflexe	5842 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	8788
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9580 und 0.8126
Max./min. Restelektronendichte	2.181 und -1.960 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	8788 / 153 / 670
Gütefaktor (GooF)	1.119
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1321
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0550

1.2.67  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{But-Salen})]_2 \cdot \mu_2 - [(\text{OAc})_2\text{Co}^{\text{II}}]$ 

Kristallzüchter	Marcus Harrer
Bezeichnung	Mha-6
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot
Kristallgröße	0.18 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 2
Zellkonstanten	a = 9.0723(6) Å, α = 90° b = 13.2245(6) Å, β = 96.971(5)° c = 15.5191(9) Å, γ = 90°
Volumen	1848.17(18) Å <sup>3</sup>



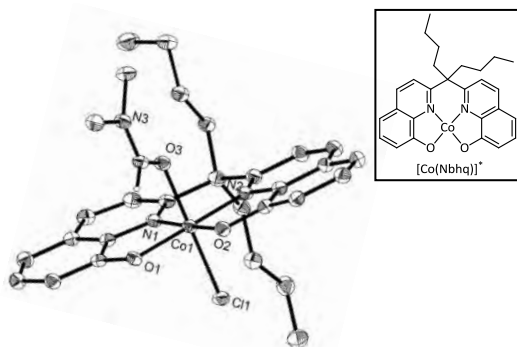
**Kommentar:** In der CHEM-DRAW ist der Übersicht halber nur ein Ausschnitt aus der Struktur dargestellt.

Bestimmung der Zelle	4457 Reflexe zwischen 2.0 und 26.9°
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Molekulargewicht	353.43
Dichte (berechnet)	1.588 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.391 mm <sup>-1</sup>
F(000)	910
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	11656
Zahl der unabhängigen Reflexe	3923 [R(int) = 0.0879]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	2086 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3923
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.937 und 0.8951
Max./min. Restelektronendichte	0.406 und -0.491 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3923 / 0 / 250
Gütefaktor (GooF)	0.715
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0649
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0389



1.2.68  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Nbhq})\text{Cl}(\text{dmf})]$ 

Kristallzüchter	Marcus Harrer
Bezeichnung	Mhc-2
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.33 x 0.21 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.8883(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 19.1288(8) Å, $\beta = 101.396(4)^\circ$ c = 13.4549(6) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2747.1(2) Å <sup>3</sup>

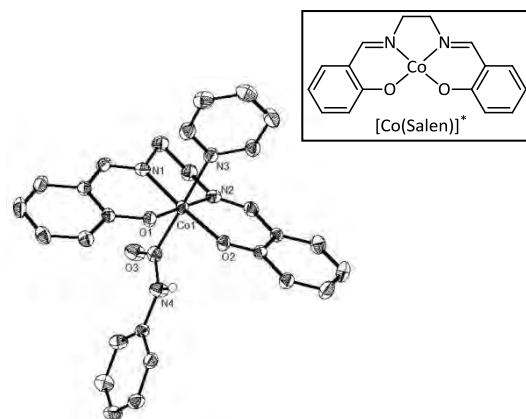


**Kommentar:** Das Proton am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom des koordinierten DMF-Moleküls wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

Bestimmung der Zelle	1000 Reflexe zwischen 1.9 und 27°
Summenformel	$\text{C}_{30} \text{H}_{35} \text{Cl Co N}_3 \text{O}_3$
Molekulargewicht	579.99
Dichte (berechnet)	1.402 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.759 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	30137
Zahl der unabhängigen Reflexe	4830 [R(int) = 0.1284]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	3306 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4830
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.0812 und 0.7065
Max./min. Restelektronendichte	0.890 und -0.507 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	4830 / 0 / 351
Gütefaktor (GooF)	0.844
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1019
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0433

1.2.69  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{CONHPh})(\text{py})]$ 

Kristallzüchter	Marcus Harrer
Bezeichnung	Mhc-50
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot
Kristallgröße	0.35 x 0.23 x 0.14 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , Z = 4
Zellkonstanten	a = 10.3920(6) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 15.1790(10) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 15.3089(11) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2414.8(3) Å <sup>3</sup>

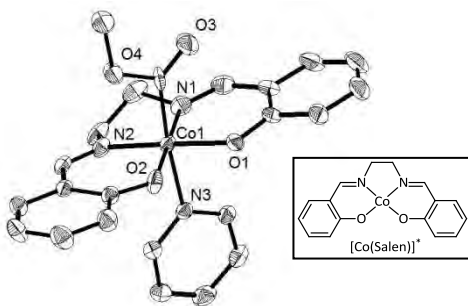


**Kommentar:** Das Proton am Stickstoffatom wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe zwischen 2.3 und 26.0°
Summenformel	$\text{C}_{28} \text{H}_{25} \text{Co N}_4 \text{O}_3$
Molekulargewicht	524.45
Dichte (berechnet)	1.443 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.749 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1088
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	13035
Zahl der unabhängigen Reflexe	4257 [R(int) = 0.0395]
Vollständigkeit bis 20.99°	99.9%
Beobachtete Reflexe	3756 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4257
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8548 und 0.8091
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	0.001(12)
Max./min. Restelektronendichte	0.346 und -0.221 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	4257 / 0 / 329
Gütefaktor (GooF)	0.926
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0632
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0258

1.2.70  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{COOMe})(\text{py})]$ 

Kristallzüchter	Marcus Harrer
Bezeichnung	Mhv-24
Habitus, Farbe	prismatisch, rot
Kristallgröße	0.15 x 0.06 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.9731(3) Å, α = 90° b = 18.6122(8) Å, β = 108.351(3)° c = 12.8296(4) Å, γ = 90°
Volumen	2260.34(14) Å <sup>3</sup>

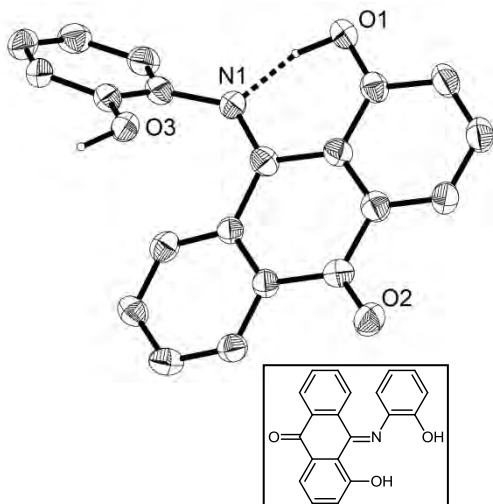


**Kommentar:** Folgende Gruppen wurden fehlgeordnet verfeinert: die Ethylen-Brücke zwischen den Stickstoffatomen des Liganden (Besetzungsverhältnis 71 : 29), die koordinierte Acyl-Einheit (Besetzungsverhältnis 65 : 55) und das in der asymmetrischen Einheit befindliche MeOH-Molekül (Besetzungsverhältnis 81 : 19). Die Atome der fehlgeordneten Acyl-Einheit mit niedrigerer Besetzung wurden isotrop verfeinert. Für das fehlgeordnete MeOH-Molekül konnten keine Protonen berechnet werden. In der CHEM-DRAW Abbildung wurden der Übersicht halber die beiden axial gebundenen Liganden (Acetat und Pyridin) nicht dargestellt.

Bestimmung der Zelle	12294 Reflexe mit $\theta$ zwischen 4.6 und 27.2°
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Co N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Molekulargewicht	491.38
Dichte (berechnet)	1.444 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.800 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1016
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	13170
Zahl der unabhängigen Reflexe	3950 [R(int) = 0.0328]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
Beobachtete Reflexe	3174 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3950
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9536 und 0.8894
Max./min. Restelektronendichte	0.631 und -0.342 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1993) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3950 / 0 / 334
Gütefaktor (GooF)	1.019
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0936
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0401

## 1.2.71 (E)-4-Hydroxy-10-(2-hydroxyphenylimino)anthracen-9(10H)-on

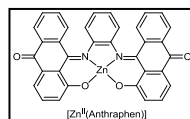
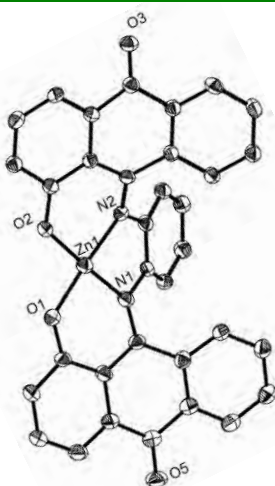
Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-jh10
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.49 x 0.03 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 4.6453(7) Å, α = 90° b = 21.441(3) Å, β = 97.908(12)° c = 14.494(2) Å, γ = 90°
Volumen	1429.9(4) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	2475 Reflexe zwischen 1.7 und 25.3°
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> N O <sub>3</sub>
Molekulargewicht	315.21
Dichte (berechnet)	1.464 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.099 mm <sup>-1</sup>
F(000)	656
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	9954
Zahl der unabhängigen Reflexe	2677 [R(int) = 0.2064]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	946 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2677
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9980 und 0.9529
Max./min. Restelektronendichte	0.266 und -0.276 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	2677 / 0 / 221
Gütefaktor (GooF)	0.778
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1494
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0611

1.2.72 [Zn<sup>II</sup>(Anthraphen)]

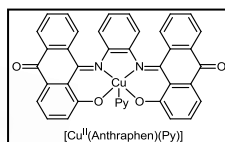
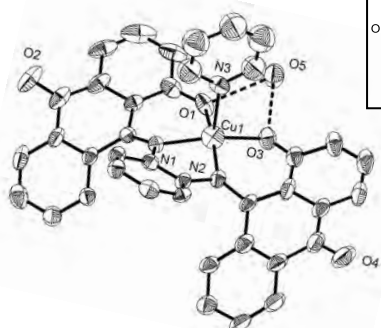
Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aj-jh33
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.12 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 10.2937(6) Å, $\alpha$ = 76.061(5)° b = 10.6883(6) Å, $\beta$ = 82.242(5)° c = 11.5272(7) Å, $\gamma$ = 88.332(5)°
Volumen	1219.63(12) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	5608 Reflexe zwischen 1.8 und 27.1°
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Ni O <sub>4</sub> Zn
Molekulargewicht	583.87
Dichte (berechnet)	1.590 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.055 mm <sup>-1</sup>
F(000)	596
Diffraktometertyp	IPDS3
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	10132
Zahl der unabhängigen Reflexe	5078 [R(int) = 0.0505]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.9%
Beobachtete Reflexe	3045 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5078
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9394 und 0.8839
Max./min. Restelektronendichte	0.529 und -0.628 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints/ Parameter	5078 / 0 / 370
Gütefaktor (GooF)	0.811
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1009
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0442

1.2.73 [Cu<sup>II</sup>(Anthraphen)(Py)] × H<sub>2</sub>O

Kristallzüchter	Andreas Jacob
Bezeichnung	Aja-30
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.25 x 0.10 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 2
Zellkonstanten	a = 12.553(5) Å, $\alpha$ = 90° b = 9.694(5) Å, $\beta$ = 101.293(5)° c = 28.239(5) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	3370(2) Å <sup>3</sup>

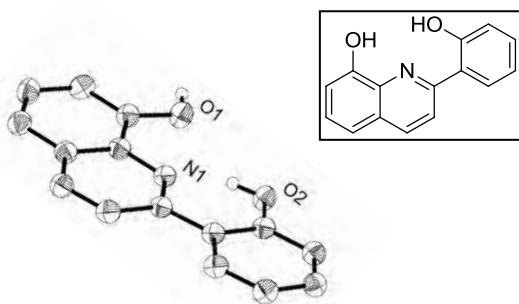


Bestimmung der Zelle	8652 peaks zwischen 4.7 und 27.0°
Summenformel	C <sub>39</sub> H <sub>23</sub> Cu N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Molekulargewicht	677.14
Dichte (berechnet)	1.335 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.696 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1388
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Winkelbereich der Datensammlung	4.65 bis 26.80°
Anzahl der Reflexe	15100
Zahl der unabhängigen Reflexe	6982 [R(int) = 0.0881]
Vollständigkeit bis 25.00°	97.5%
Beobachtete Reflexe	3740 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6982
Extinktionskoeffizient	X = 0.023(3)
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9727 und 0.8452
Max./min. Restelektronendichte	1.491 und -0.719 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints/ Parameter	6982 / 37 / 422
Gütefaktor (GooF)	0.997
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2939
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1037

**Kommentar:** In der Peripherie des Komplexmoleküls befindet sich ein fehlgeordnetes freies Pyridin-Molekül, welches nicht zufriedenstellend verfeinert und deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpakets entfernt wurde. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül H<sub>2</sub>O pro asymmetrischer Einheit. Die Protonen des Wassermoleküls konnten nicht befriedigend verfeinert werden und wurden deswegen weggelassen. Der Datensatz ist insgesamt als schlecht zu bezeichnen. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt (X = 0.023(3)).

## 1.2.74 2-(2-Hydroxyphenyl)chinolin-8-ol

Kristallzüchter	Felix Gärtner
Bezeichnung	Fg-6a
Habitus, Farbe	prismatisch, orange
Kristallgröße	0.33 x 0.18 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.2146(4) Å, α = 90° b = 10.5908(6) Å, β = 90° c = 12.9369(6) Å, γ = 90°
Volumen	1125.50(10) Å <sup>3</sup>

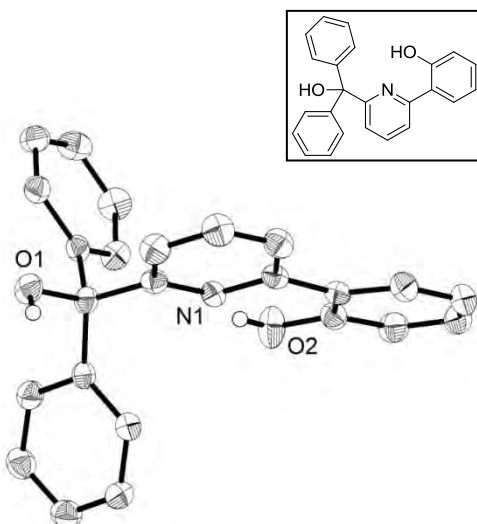


**Kommentar:** Die Protonen an Sauerstoffatomen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet. Der Wert des FLACK-Parameters (-0.1(15)) zeigt, dass die absolute Struktur richtig zugeordnet wurde.

Bestimmung der Zelle	7275 Reflexe zwischen 4.8 und 27.2°
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	237.25
Dichte (berechnet)	1.400 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.094 mm <sup>-1</sup>
F(000)	496
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	5486
Zahl der unabhängigen Reflexe	2377 [R(int) = 0.0499]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.0%
Beobachtete Reflexe	2173 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	2377
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.1237 und 0.9068
FLACK-Parameter (absolute Struktur)	-0.1(15)
Max./min. Restelektronendichte	0.426 und -0.400 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	2377 / 0 / 163
Gütefaktor (GooF)	1.081
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1318
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0483

## 1.2.75 (6-(Hydroxydiphenylmethyl)pyridin-2-yl)phenol

Kristallzüchter	Felix Gärtner
Bezeichnung	Fg-21a
Habitus, Farbe	prismatisch, blassgelb
Kristallgröße	0.30 x 0.27 x 0.21 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.8140(9) Å, α = 90° b = 15.6730(11) Å, β = 106.3320(10)° c = 13.3940(14) Å, γ = 90°
Volumen	1775.6(3) Å <sup>3</sup>

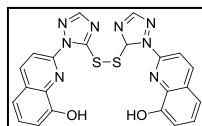
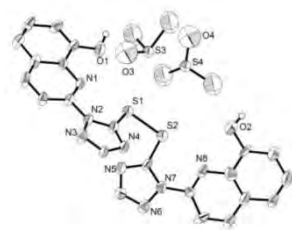


Bestimmung der Zelle	7539 Reflexe zwischen 2.1 und 26°
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	353.40
Dichte (berechnet)	1.322 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.084 mm <sup>-1</sup>
F(000)	744
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	193(2) K
Anzahl der Reflexe	13803
Zahl der unabhängigen Reflexe	3317 [R(int) = 0.0463]
Vollständigkeit bis 25.00°	95.9%
Beobachtete Reflexe	2022 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3317
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9826 und 0.9753
Max./min. Restelektronendichte	0.189 und -0.204 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	3317 / 0 / 244
Gütefaktor (GooF)	0.812
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0740
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0318



### 1.2.76 2-(6-(5-(((1-(6-(2-Hydroxyphenyl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)disulfanyl)methyl)-1H-1,2,4-triazol-1-yl)pyridin-2-yl)phenol

Kristallzüchter	Felix Gärtner
Bezeichnung	Fg-32a
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.20 x 0.08 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 1
Zellkonstanten	a = 6.8110(9) Å, $\alpha$ = 70.904(11)° b = 13.370(2) Å, $\beta$ = 81.442(10)° c = 18.128(2) Å, $\gamma$ = 82.347(11)°
Volumen	1536.3(4) Å <sup>3</sup>

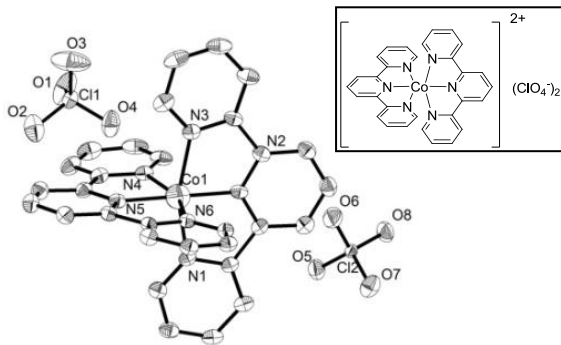


**Kommentar:** Eine auf den Datensatz angewandte Absorptionskorrektur führte nicht zur Verbesserung des R-Wertes. In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei DMSO-Moleküle. Eines der DMSO-Moleküle konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde deswegen mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt. Ein weiteres DMSO-Molekül wurde fehlgeordnet verfeinert mit einem Besetzungsverhältnis von 54:46 (Positionsfehlordnung des Schwefelatoms). Für die Fehlordenungen wurden „eadi“, „isor“ und „sadi“ *constraints/restraints* verwendet. Das Schwefelatom mit geringerer Besetzung wurde isotrop verfeinert. Insgesamt ist der Datensatz als schlecht zu beurteilen. Die sauerstoffgebundenen Protonen wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

Bestimmung der Zelle	2812 Reflexe zwischen 1.6 und 24.6°
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Molekulargewicht	1261.38
Dichte (berechnet)	1.363 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.354 mm <sup>-1</sup>
F(000)	644
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	5318
Zahl der unabhängigen Reflexe	5318 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.5%
Beobachtete Reflexe	1620 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5318
Absorptionskorrektur	keine
Max./min. Transmission	0.9894 und 0.9325
Max./min. Restelektronendichte	0.778 und -0.652 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5318 / 20 / 362
Gütefaktor (GooF)	0.756
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2305
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0918

### 1.2.77 [Co(terpy)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Kristallzüchter	Felix Gärtner
Bezeichnung	Fg-51a
Habitus, Farbe	prismatisch, orange
Kristallgröße	0.25 x 0.24 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 4
Zellkonstanten	a = 12.5951(6) Å, $\alpha$ = 90° b = 12.2933(4) Å, $\beta$ = 97.865(4)° c = 19.2018(9) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	2945.1(2) Å <sup>3</sup>

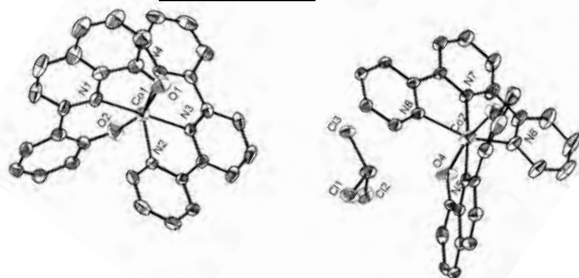
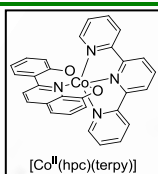


**Kommentar:** Die Verbindung wurde als racemischer Zwilling verfeinert (BASF = 0.5).

Bestimmung der Zelle	20727 Reflexe zwischen 4.6 und 28.4°
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
Molekulargewicht	724.37
Dichte (berechnet)	1.634 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.829 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1476
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	16054
Zahl der unabhängigen Reflexe	6995 [R(int) = 0.0309]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
Beobachtete Reflexe	6523 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	6995
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8858 und 0.8196
FLACK-Parameter	0.475(11)
Max./min. Restelektronendichte	0.388 und -0.444 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Verfeinerung als meroedrischer Zwilling
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	6995 / 2 / 425
Gütefaktor (GooF)	0.884
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0843
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0346

1.2.78  $[\text{Co}(\text{hpc})(\text{terpy})] \times \text{CHCl}_3 \times 0.5 \text{ MeOH}$ 

Kristallzüchter	Felix Gärtner
Bezeichnung	fg51b
Habitus, Farbe	plättchenförmig, rot
Kristallgröße	$0.21 \times 0.09 \times 0.03 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 14.3110(5) \text{ \AA}$ , $\alpha = 65.749(3)^\circ$ $b = 15.2821(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 88.387(3)^\circ$ $c = 15.3026(6) \text{ \AA}$ , $\gamma = 81.307(3)^\circ$
Volumen	$3014.2(2) \text{ \AA}^3$



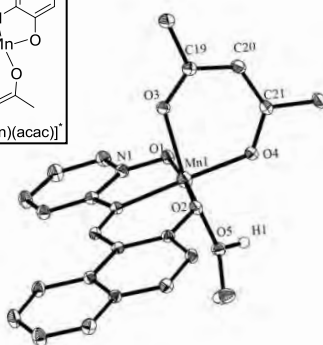
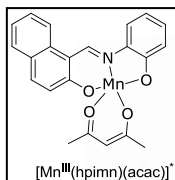
Bestimmung der Zelle	16661 Reflexe zwischen $4.6$ und $27.1^\circ$
Summenformel	$\text{C}_{63} \text{H}_{42} \text{Cl}_6 \text{Co}_2 \text{N}_8 \text{O}_5$
Molekulargewicht	1321.61
Dichte (berechnet)	$1.456 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.873 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1344
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Temperatur	$100(2) \text{ K}$
Anzahl der Reflexe	12648
Zahl der unabhängigen Reflexe	12648 [ $R(\text{int}) = 0.0000$ ]
Vollständigkeit bis $25.00^\circ$	99.1%
Beobachtete Reflexe	8164 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	12648
Absorptionskorrektur	keine
Max./min. Restelektronendichte	$0.787$ und $-0.737 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	12648 / 51 / 900
Gütefaktor (GooF)	1.023
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.2176$
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0828$

**Kommentar:** Eine auf den Datensatz angewandte

Absorptionskorrektur führte nicht zur Verbesserung des R-Wertes. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Chloroform-Moleküle, ein Methanol-Molekül und zwei Moleküle  $[\text{Co}(\text{hpc})(\text{terpy})]$ . In einem der beiden Moleküle wurde das vollständige Ligandensystem fehlgeordnet verfeinert (Besetzungsverhältnis 65:35). Aufgrund der ausgeprägten Fehlordnung konnten drei Atome nur isotrop verfeinert werden. Das Proton am Sauerstoffatom des MeOH-Moleküls konnte nicht physikalisch sinnvoll verfeinert werden und wurde deswegen weggelassen. Signifikante, nicht weiter definierbare Restelektronendichte wurde mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt. Insgesamt ist der Datensatz als schlecht zu beurteilen. Bei der Strukturlösung war Dr. Klaus Harms beteiligt.

1.2.79  $[\text{Mn}(\text{hpimn})(\text{acac})(\text{MeOH})]$ 

Kristallzüchter	Felix Gärtner
Bezeichnung	Fg-56a
Habitus, Farbe	quaderförmig, braun
Kristallgröße	$0.18 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ , $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 11.0440(4) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.7619(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 103.855(3)^\circ$ $c = 19.8676(7) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2079.61(12) \text{ \AA}^3$

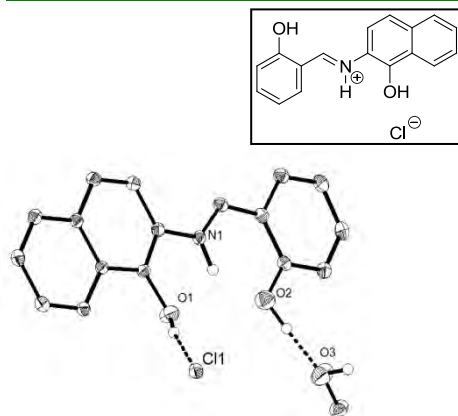


Bestimmung der Zelle	12991 Reflexe zwischen $1.935$ und $27.18^\circ$
Summenformel	$\text{C}_{23} \text{H}_{22} \text{Mn} \text{N} \text{O}_5$
Molekulargewicht	447.36
Dichte (berechnet)	$1.429 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$0.669 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	928
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Temperatur	$100(2) \text{ K}$
Anzahl der Reflexe	15690
Zahl der unabhängigen Reflexe	4414 [ $R(\text{int}) = 0.0348$ ]
Vollständigkeit bis $25.00^\circ$	100.0%
Beobachtete Reflexe	3404 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	4414
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.918 und 0.8684
Max./min. Restelektronendichte	$0.598$ und $-0.569 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	4414 / 0 / 275
Gütefaktor (GooF)	0.942
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0910$
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0349$

**Kommentar:** Die sauerstoffgebundenen Protonen wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

### 1.2.80 (*E*)-1-hydroxy-*N*-(2-hydroxybenzyliden)naphthalen-2-aminiumchlorid × MeOH

Kristallzüchter	Felix Gärtner
Bezeichnung	Fg-60a
Habitus, Farbe	nadelförmig, gelb
Kristallgröße	0.18 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 7.437(5) Å, α = 90° b = 9.657(5) Å, β = 97.293(5)° c = 22.047(5) Å, γ = 90°
Volumen	1570.6(14) Å <sup>3</sup>

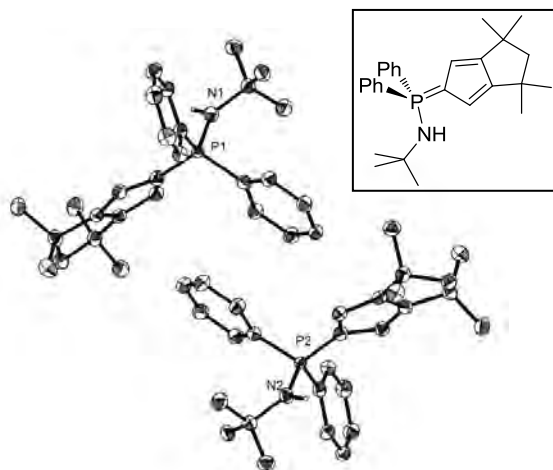


**Kommentar:** Die sauerstoff- und stickstoffgebundenen Protonen wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

Bestimmung der Zelle	5484 Reflexe zwischen 1.9 und 27.0°
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl N O <sub>3</sub>
Molekulargewicht	331.78
Dichte (berechnet)	1.403 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.258 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	12245
Zahl der unabhängigen Reflexe	3341 [R(int) = 0.0898]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
Beobachtete Reflexe	1883 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	3341
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	1.0519 und 0.9236
Max./min. Restelektronendichte	0.211 und -0.302 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	3341 / 0 / 225
Gütefaktor (Goof)	0.831
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0937
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0447

### 1.2.81 Cp<sup>TM</sup>PPh<sub>2</sub>NtBu

Kristallzüchter	Fabian Schröder
Bezeichnung	Fgs-3
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.20 x 0.11 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1̄, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.2805(4) Å, α = 72.894(3)° b = 14.1514(6) Å, β = 77.343(3)° c = 19.5523(7) Å, γ = 85.750(3)°
Volumen	2394.48(17) Å <sup>3</sup>

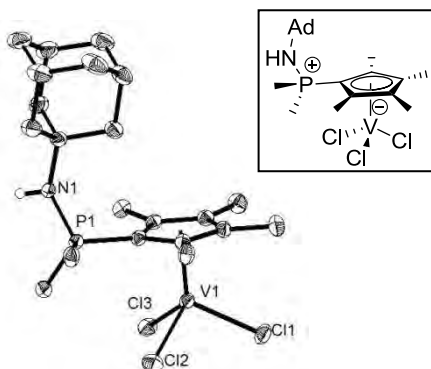


Bestimmung der Zelle	13324 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N P
Molekulargewicht	835.10
Dichte (berechnet)	1.158 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.129 mm <sup>-1</sup>
F(000)	904
Diffraktometertyp	IPDS1
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	21635
Zahl der unabhängigen Reflexe	10054 [R(int) = 0.0610]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.2 %
Beobachtete Reflexe	6076 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	10054
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9936 und 0.9746
Max./min. Restelektronendichte	0.222 und -0.391 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	Sir-2002 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 2002) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
Daten / restraints / Parameter	10054 / 0 / 563
Gütefaktor (Goof)	0.868
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1124
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0492

**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrische Einheit. Die Struktur wurde beim CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE eingereicht.<sup>[2]</sup> Das stickstoffgebundene Proton wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet.

1.2.82  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd})\text{VCl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Kristallzüchter	Fabian Schröder
Bezeichnung	Fgs-20-102
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot
Kristallgröße	0.45 x 0.35 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n, Z = 4
Zellkonstanten	a = 8.0476(2) Å, α = 90° b = 13.7504(3) Å, β = 95.297(2)° c = 24.1489(5) Å, γ = 90°
Volumen	2660.85(10) Å <sup>3</sup>

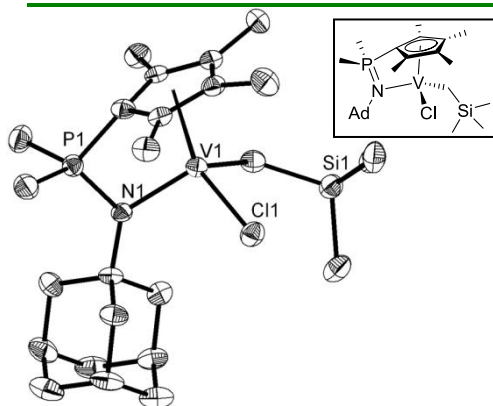


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pro asymmetrische Einheit, welches in der ORTEP-Darstellung der Übersicht halber nicht mit dargestellt ist. Das stickstoffgebundene Proton wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und lokalisiert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert.

Bestimmung der Zelle	50307 Reflexe zwischen 4.7 und 27.3°
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>5</sub> N P V
Molekulargewicht	573.68
Dichte (berechnet)	1.432 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.946 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1192
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	34029
Zahl der unabhängigen Reflexe	5602 [R(int) = 0.0391]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	5192 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5602
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8711 und 0.6754
Max./min. Restelektronendichte	0.767 und -0.935 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5602 / 0 / 281
Gütefaktor (GooF)	1.058
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0796
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0311

1.2.83  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{VCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] \times \text{Toluol}$ 

Kristallzüchter	Fabian Schröder
Bezeichnung	fgs22-402
Habitus, Farbe	prismatisch, violett
Kristallgröße	0.09 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a, Z = 8
Zellkonstanten	a = 17.0908(11) Å, α = 90° b = 11.3291(9) Å, β = 92.893(5)° c = 30.418(2) Å, γ = 90°
Volumen	5882.2(7) Å <sup>3</sup>



**Kommentar:** Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches Toluol-Molekül, welches in der ORTEP-Darstellung der Übersicht halber nicht mit dargestellt ist, wurde fehlgeordnet verfeinert (Fehlordnung um die virtuelle sechszählige Achse des Benzols). Das Besetzungsverhältnis beträgt 50:50. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt (X = 0.00046(7)).

Bestimmung der Zelle	5185 Reflexe zwischen 4.6 und 27.0°
Summenformel	C <sub>57</sub> H <sub>96</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> V <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1100.26
Dichte (berechnet)	1.242 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.541 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2360
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	19756
Zahl der unabhängigen Reflexe	5162 [R(int) = 0.1301]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	2686 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5162
Extinktionskoeffizient	X = 0.00046(7)
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9796 und 0.9603
Max./min. Restelektronendichte	0.310 und -0.334 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Lagen berechnet
Verwendete Programme	SIR-92 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1993) SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5162 / 0 / 317
Gütefaktor (GooF)	0.778
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0782
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0496



1.2.84  $[(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NAd})\text{VCl}_2] \times \text{Toluol}$ 

Kristallzüchter	Fabian Schröder	Bestimmung der Zelle	6757 Reflexe zwischen 4.6 und 27.2°
Bezeichnung	Fgs-602	Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{73}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{V}_2$
Habitus, Farbe	plättchenförmig, violett	Molekulargewicht	995.71
Kristallgröße	$0.1 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.350 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	$0.701 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ , $Z = 2$	F(000)	1050
Zellkonstanten	$a = 15.5144(6) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.8808(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 116.166(3)^\circ$ $c = 16.1630(7) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS3
Volumen	$2448.8(2) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	16009
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5158 [R(int) = 0.0876]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
		Beobachtete Reflexe	3070 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5158
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9538 und 0.9363
		Max./min. Restelektronendichte	$1.701$ und $-0.659 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1
		Daten / restraints / Parameter	5158 / 28 / 272
		Gütefaktor (GooF)	0.910
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1276$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0593$

**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrische Einheit. Für die Verfeinerung des Toluol-Moleküls mussten *restraints* („dfix“, „isor“) und *constraints* („eapd“) eingesetzt werden.

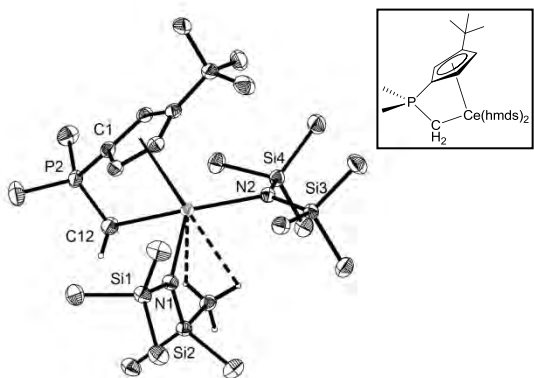
1.2.85  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{NHAd})_2\text{Ru}]\text{Cl}_2$ 

Kristallzüchter	Paul Kübler	Bestimmung der Zelle	4530 Reflexe zwischen 1.3 und 26.6°
Bezeichnung	Ph-c-017	Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	834.89
Kristallgröße	$0.36 \times 0.14 \times 0.12 \text{ mm}^3$	Dichte (berechnet)	$1.061 \text{ Mg/m}^3$
Kristallsystem	tetragonal	Absorptionskoeffizient	$0.488 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	$I 4_1/a$ , $Z = 8$	F(000)	3536
Zellkonstanten	$a = 19.457(5) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.457(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 90^\circ$ $c = 27.616(5) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	$10455(4) \text{ \AA}^3$	Wellenlänge	$0.71069 \text{ \AA}$
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	15948
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5518 [R(int) = 0.0849]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.4%
		Beobachtete Reflexe	2223 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5518
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.9437 und 0.8438
		Max./min. Restelektronendichte	$1.696$ und $-0.332 \text{ e} \times \text{\AA}^{-3}$
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	5518 / 0 / 232
		Gütefaktor (GooF)	0.654
		R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1263$
		R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0561$

**Kommentar:** Das am Stickstoffatom befindliche Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet. Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches THF-Molekül konnte aufgrund einer ausgeprägten Fehlordnung nicht befriedigend verfeinert werden und wurde mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls des PLATON-Programmpaketes entfernt.

1.2.86  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3t\text{BuPMe}_2\text{CH}_2)\text{Ce}(\text{hmds})_2]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	NH-271
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.36 x 0.18 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P c a b, Z = 8
Zellkonstanten	a = 18.2202(3) Å, α = 90° b = 18.7795(4) Å, β = 90° c = 20.3059(3) Å, γ = 90°
Volumen	6948.0(2) Å <sup>3</sup>

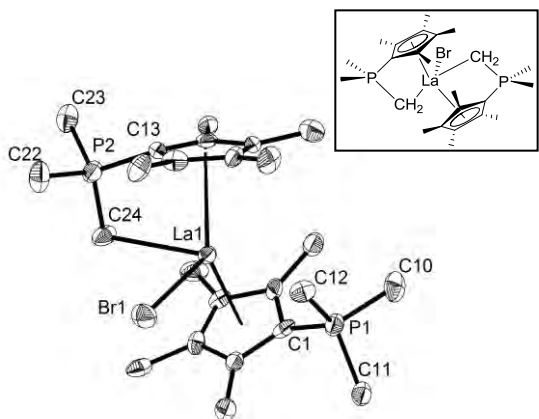


**Kommentar:** Die Protonen der Methyleneinheit sowie der Methylgruppe, die die agostische Wechselwirkung zum Lanthanzentrum eingehen, wurden in der Differenz-fourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

Bestimmung der Zelle	59361 Reflexe zwischen 1.9 und 27.2°
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P Si <sub>4</sub>
Molekulargewicht	656.16
Dichte (berechnet)	1.255 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.508 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2744
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	75546
Zahl der unabhängigen Reflexe	7361 [R(int) = 0.0665]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0%
Beobachtete Reflexe	5921 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7361
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8054 und 0.6127
Max./min. Restelektronendichte	0.515 und -0.298 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7361 / 0 / 325
Gütefaktor (GooF)	0.831
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0430
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0194

1.2.87  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\text{LaBr}]$ 

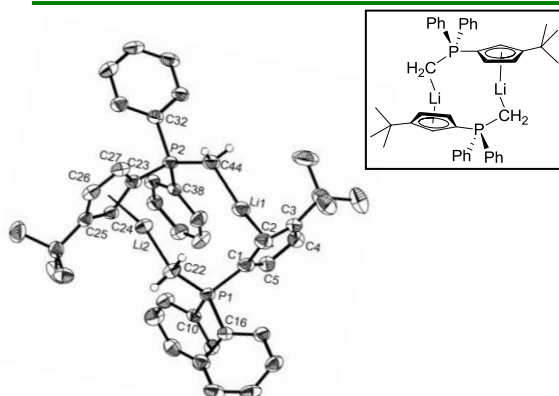
Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	NH-285
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.16 x 0.06 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c, Z = 4
Zellkonstanten	a = 9.9607(7) Å, α = 90° b = 14.5848(7) Å, β = 111.485(4)° c = 18.9879(11) Å, γ = 90°
Volumen	2566.8(3) Å <sup>3</sup>



Bestimmung der Zelle	6737 Reflexe zwischen 2.3 und 27.0°
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> Br La P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	609.32
Dichte (berechnet)	1.577 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.354 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1224
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	19363
Zahl der unabhängigen Reflexe	5433 [R(int) = 0.1341]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.7%
Beobachtete Reflexe	2386 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5433
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.8812 und 0.647
Max./min. Restelektronendichte	1.298 und -1.781 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	für idealisierte Geometrie berechnet
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	5433 / 0 / 265
Gütefaktor (GooF)	0.639
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0990
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0422

1.2.88  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH}_2)_2\text{Li}]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	NH-297
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.31 x 0.27 x 0.18 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 2
Zellkonstanten	a = 10.1573(4) Å, $\alpha$ = 95.988(3)° b = 12.5949(5) Å, $\beta$ = 105.581(3)° c = 15.5090(7) Å, $\gamma$ = 97.631(3)°
Volumen	1873.76(13) Å <sup>3</sup>

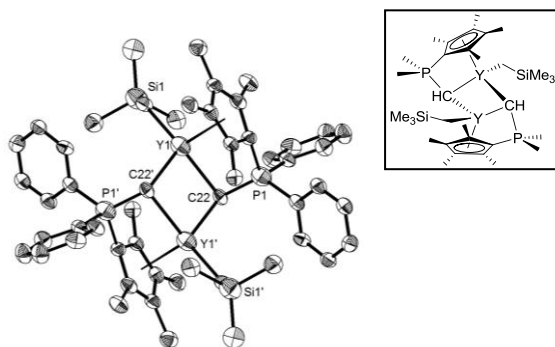


**Kommentar:** Die Protonen der Methyleneneinheit wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

Bestimmung der Zelle	21517 Reflexe zwischen 4.5 und 27.1°
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> BrLi <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	652.64
Dichte (berechnet)	1.157 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.145 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	27843
Zahl der unabhängigen Reflexe	7873 [R(int) = 0.0679]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3%
Beobachtete Reflexe	5257 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	7873
Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
Max./min. Transmission	0.9743 und 0.9564
Max./min. Restelektronendichte	0.629 und -0.369 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	7873 / 0 / 455
Gütefaktor (GooF)	0.893
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1214
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0458

1.2.89  $[(\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{PMe}_2\text{CH})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 

Kristallzüchter	Nina S. Hillesheim
Bezeichnung	LB-15
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.27 x 0.18 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , Z = 4
Zellkonstanten	a = 15.7840(14) Å, $\alpha$ = 71.185(7)° b = 16.4490(13) Å, $\beta$ = 83.762(7)° c = 18.4500(18) Å, $\gamma$ = 72.839(7)°
Volumen	4331.9(7) Å <sup>3</sup>

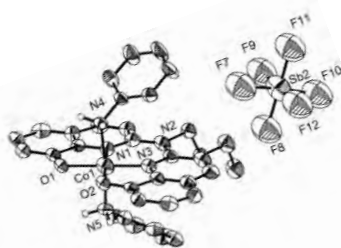
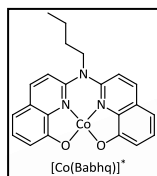


**Kommentar:** Die Verbindung kristallisiert als inversions-symmetrisches Dimer. Das Methin-Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert, die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet.

Bestimmung der Zelle	14230 Reflexe zwischen 1.2 und 22.5°
Summenformel	C <sub>90</sub> H <sub>105</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>11</sub> N <sub>11</sub> O <sub>8</sub> Sb <sub>2</sub>
Molekulargewicht	2607.34
Dichte (berechnet)	1.563 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.080 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2487
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	45901
Zahl der unabhängigen Reflexe	18326 [R(int) = 0.1350]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9%
Beobachtete Reflexe	4887 [I > 2σ(I)]
Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	18326
Absorptionskorrektur	Keine
Max./min. Transmission	0.8676 und 0.7877
Max./min. Restelektronendichte	1.164 und -0.897 e × Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	„mixed“
Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
Daten / restraints / Parameter	18326 / 414 / 1128
Gütefaktor (GooF)	0.753
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2233
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0741

1.2.90  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{NH}_2\text{Ph})_2][\text{SbF}_6]/$   
 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{NH}_2\text{Ph})_2][\text{Sb}(\text{NHPH})\text{F}_5] \times 4 \text{ THF}$

Kristallzüchter	Marcus Harrer	Bestimmung der Zelle	4755 Reflexe zwischen 1.6 und 25.2°
Bezeichnung	MHV-129	Summenformel	$\text{C}_{57}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{Si}_2\text{Y}_2$
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Molekulargewicht	1049.05
Kristallgröße	0.12 x 0.09 x 0.07 mm <sup>3</sup>	Dichte (berechnet)	1.234 Mg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	2.178 mm <sup>-1</sup>
Raumgruppe	C 2/c, Z = 2	F(000)	2184
Zellkonstanten	a = 27.174(5) Å, α = 90° b = 10.431(5) Å, β = 106.662(5)° c = 20.792(5) Å, γ = 90°	Diffraktometertyp	IPDS2
Volumen	5646(3) Å <sup>3</sup>	Wellenlänge	0.71069 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	13949
		Zahl der unabhängigen Reflexe	5720 [R(int) = 0.1350]
		Vollständigkeit bis 25.00°	95.3%
		Beobachtete Reflexe	2057 [I > 2σ(I)]
		Zur Verfeinerung verwendete Reflexe	5720
		Absorptionskorrektur	Multiscan (PLATON)
		Max./min. Transmission	0.7801 und 0.5909
		Max./min. Restelektronendichte	0.523 und -0.598 e × Å <sup>-3</sup>
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
		Behandlung der Protonen	„mixed“
		Verwendete Programme	SIR-97 (GIACOVAZZO <i>et al.</i> , 1997) SHELXL-97 (SHELDRICK, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2
		Daten / restraints / Parameter	5720 / 22 / 284
		Gütefaktor (GooF)	0.718
		R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1366
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0564



**Kommentar:** Der Übersicht halber wurde in der ORTEP-Darstellung das zweite, in der asymmetrischen Einheit befindliche Molekül  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{NH}_2\text{Ph})_2]$  nicht abgebildet. In diesem wurde die am Brückenkopfstickstoffatom befindliche Butylgruppe fehlgeordnet verfeinert (Besetzungsverhältnis 69:31). Ebenso nicht abgebildet sind die vier in der asymmetrischen Einheit befindlichen THF-Moleküle. Auch für die Verfeinerung des  $\text{SbF}_6^-$ -Anions wurde eine Fehlordnung verwendet (Besetzungsverhältnis 68:32), wobei die Atome mit der niedrigeren Besetzung nicht in der ORTEP-Darstellung abgebildet sind. Für die Verfeinerungen der Fehlordnungen wurden „sadi“, „isor“ und „dfix“ restraints sowie „eapd“ constraints verwendet. Das amidische Proton wurde in der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert. Die restlichen Protonen wurden für idealisierte Lagen berechnet und verfeinert.



## 1.3 Literatur

- [1] H.D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876-881.
- [2] M. Elfferding, A.R. Petrov, K.A. Rufanov, F. Schröder, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2010**, *in preparation*.
- [3] C. Lichtenberg, M. Elfferding, L. Finger, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *17*, 2000-2006.
- [4] Die Strukturlösung der Verbindung wurde erstmalig von T. Linder im Rahmen seiner Dissertation an der Universität Marburg im Jahr 2008 präsentiert. Bei der hier dargestellten Strukturlösung und -verfeinerung wurden die fehlgeordneten Benzol-Moleküle berücksichtigt und der Datensatz insgesamt in eine veröffentlichbare Form überführt.
- [5] N.K. Hangaly, A.R. Petrov, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2011**, *submitted*.
- [6] B. Neuwald, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *submitted*.
- [7] B. Neuwald, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *submitted*.
- [8] A.R. Petrov, N.K. Hangaly, K. A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *in preparation*.
- [9] A.R. Petrov, K.A. Rufanov, N.K. Hangaly, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 197-199
- [10] N.S. Hillesheim, M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1776-1782.
- [11] N.S. Hillesheim, M. Elfferding, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *in preparation*.
- [12] C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *20*, 3117-3124.
- [13] C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Marburg, **2009**.
- [14] A. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 4157-4165.
- [15] A. Jacob, F. Gärtner, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *in preparation*.
- [16] C. Brinkmann, A. Jacob, M. Elfferding, T. Linder, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *in preparation*.

## Tabellarischer Lebenslauf

Name:	Michael Elfferding	
Geburtsdatum:	08. Januar 1979	
Geburtsort:	Offenbach am Main	
Staatsangehörigkeit:	deutsch	
Familienstand:	ledig	
Schulbildung:	1985 - 1995	Brüder-Grimm-Schule Bebra (Grund- und Gesamtschule)
	1995 - 1998	Jakob-Grimm-Schule in Rotenburg an der Fulda
	1999 - 2002	Walter-Hecker-Schule in Kassel (Berufsschule)
Wehrdienst:	Herbst 1998	Panzergrenadierbataillon 52 (Grundausbildung)
	1999	Panzerartilleriebataillon 55
Beruflicher Werdegang:	1999 - 2002	Berufsausbildung zum Chemielaboranten in der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Kassel
	Sommer 2002	zweimonatiges Arbeitsverhältnis als Fachkraft in der Saatgutprüfstelle, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Kassel
Studium:	2002 - 2007	Chemie-Studium an der Philipps-Universität Marburg
	Sept. 2007	Abschluss als Diplom-Chemiker
	2007 - 2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Rahmen der Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Sundermeyer

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

## **Cyclopentadienylphosphazen-*Constrained-Geometry*-Komplexe der 4. Gruppe und ausgewählter Hauptgruppenelemente**

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich gekennzeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den

---

(Ort, Datum)

---

(Unterschrift mit Vor- und Zuname)